

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava  
Centrum nanotechnologií

Příprava a charakterizace  
nanokompozitních tenkých vrstev  
na optickém materiálu

Preparation and characterization of nanocomposite thin  
films on the optical material

Student:  
Vedoucí bakalářské práce:  
Studijní obor:

Jakub Havlíček  
RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.  
Nanotechnologie

## Zadání bakalářské práce

Student: **Jakub Havlíček**

Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**

Studijní obor: **3942R001 Nanotechnologie**

Téma: **Příprava a charakterizace nanokompozitních tenkých vrstev  
na optickém materiálu**  
**Preparation and characterization of nanocomposite thin films  
on the optical material**

Zásady pro vypracování:

Motivace: Ověření možnosti využití pokoveného konce optického vlákna jako SPR nanosenzoru

Zadání dílčích úkolů:

1. Prostudovat příslušnou tematiku závěrečné práce v zadané odborné literatuře
2. Seznámit se s vybranými principy přípravy tenkých vrstev
3. Seznámit se se základními parametry kovových nanostruktur pro lokální plazmonovou rezonanci
4. Seznámit se se základy fyzikální charakterizace tenkých vrstev
5. Experimentální příprava tenké vrstvy Ag na optickém materiálu
6. Výběr metody a charakterizace fyzikálních vlastností připraveného tenkovrstvého materiálu

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham: Nanomaterials Chemistry, Wiley 2007
- [2] L. Vendl: Kompozitní tenké vrstvy, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická (diplomová práce 2010), [http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/14361/vendl\\_2010\\_dp.pdf?sequence=1](http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/14361/vendl_2010_dp.pdf?sequence=1)
- [3] J. Křepelka: Tenké vrstvy, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta (2012), [http://fyzika.upol.cz/system/files/slo/rcptm/texty/Krepelka-Tenke\\_vrstvy.pdf](http://fyzika.upol.cz/system/files/slo/rcptm/texty/Krepelka-Tenke_vrstvy.pdf)
- [4] L. E. Scriven (1988). Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. MRS Proceedings, 121, 717 doi:10.1557/PROC-121-717, [http://journals.cambridge.org/abstract\\_S1946427400485180](http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427400485180), <http://ebookey.org/search.php?q=Physics+and+applications+of+dip+coating+and+spin+coating&sa=Search>
- [5] C. J. Briker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley: Fundamentals of Sol-Gel Dip Coating, Thin Solid Films, 201 (1991) 97-108, [http://www.unm.edu/~solgel/publications/highly\\_cited/BrinkerThinSolidFilmsv2011991.pdf](http://www.unm.edu/~solgel/publications/highly_cited/BrinkerThinSolidFilmsv2011991.pdf)
- [6] P. Yimsiri, M. R. Mackley: Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling, Chemical Engineering Science 61 (2006) 3496 – 3505, <http://144.206.159.178/ft/158/589167/12069757.pdf>
- [7] S. A. Maier: Plasmonics: Fundamentals and Applications, Springer (2007), <http://www.springer.com/materials/optical+%26+electronic+materials/book/978-0-387-33150-8>
- [8] E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, Principles of surface enhanced Raman spectroscopy and related plasmonic effects, Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [9] Surface-enhanced Raman scattering: physics and applications, Top. Appl. Phys. 103, (K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [10] L. S. Grattan, B. T., Meggitt: Optical Fiber Sensor Technology: Volume 4: Chemical and Environmental Sensing, 1999 Kulver Academic Publishers, [http://books.google.cz/books?id=nqJ5umM9C7QC&pg=PA63&lpg=PA63&dq=Physics+and+applications+of+dip+coating+and+spin+coating&source=bl&ots=W518UixznE&sig=V7DNBffP5vRinK12JSH5tFcvj\\_Y&hl=cs&sa=X&ei=bYSZUMrmLcmKswau0YGQAg&ved=0CG0Q6AEwBzgK#v=onepage&q&f=false](http://books.google.cz/books?id=nqJ5umM9C7QC&pg=PA63&lpg=PA63&dq=Physics+and+applications+of+dip+coating+and+spin+coating&source=bl&ots=W518UixznE&sig=V7DNBffP5vRinK12JSH5tFcvj_Y&hl=cs&sa=X&ei=bYSZUMrmLcmKswau0YGQAg&ved=0CG0Q6AEwBzgK#v=onepage&q&f=false)

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.**

Datum zadání: 16. 11. 2012

Datum odevzdání: 15. 05. 2013



prof. Dr. RNDr. Jiří Luňáček  
vedoucí katedry



prof. Ing. Petr Noskiewicz, CSc.  
prorektor pro studium

**Prohlášení bakaláře**

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne 15.5.2013

.....

## **Prohlášení o využití výsledků práce**

Prohlašuji, že:

- jsem byl seznámen, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmy z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 15.5.2013

.....  
jméno a příjmení studenta

Volgogradská 102, Ostrava-3  
adresa trvalého pobytu studenta

## **Abstrakt**

Práce se zabývá metodami přípravy a způsoby diagnostiky tenkých vrstev. V teoretické části jsou rozebírány mechanismy vzniku tenkých vrstev a optické vlastnosti se zaměřením na plasmonovou rezonanci. V experimentální části jsou připraveny několika různými metodami sady tenkých vrstev, jejichž parametry jsou následně vhodnými metodami vyhodnoceny.

## **Abstract**

The thesis deals with the methods of preparation and methods of diagnostics of thin films. In the theoretical part the mechanisms of growth thin films and optical properties thin films with a focus on the plasmon resonance are discussed. In the experimental part the sets of thin films are prepared by several different methods, whose parameters are evaluation by appropriate methods.

## **Klíčová slova**

Tenké vrstvy, příprava tenkých vrstev, maticový popis, povrchový plasmon

## **Keywords**

Thin films, preparation of thin films, matrix description, surface plasmon

*Chtěl bych poděkovat vedoucímu své práce RNDr. Richardu Dvorskému, Ph.D. za pomoc s výběrem tématu, za odborné rady i námitky a od začátku až do konce za vytrvalé patronství při vypracovávání zadaných úkolů. V další řadě bych rád poděkoval doc. Dr. Mgr. Kamilu Postavovi jak za rady z oblasti fyziky tenkých vrstev, tak za ochotu při experimentálním měření připravených vzorků. V neposlední řadě bych chtěl také poděkovat, opět za pomoc s vyhodnocováním parametrů připravených tenkých vrstev, a to doc. RNDr. Petru Hlubinovi, CSc. a RNDr. Ing. Aleši Hendrychovi, Ph.D.*

## Seznam použitých symbolů a veličin

$A_{up}$	amplituda ve směru nahoru
$A_{down}$	amplituda ve směru dolů
$\alpha$	úhel dopadu
<b>B</b>	vektor magnetické indukce
$\beta$	absorpční koeficient
<b>D</b>	vektor elektrické indukce
<b>d</b>	tloušťka vrstvy
$d$	průměr
$d_p$	hloubka penetrace
$\Delta$	elipsometrický úhel delta
$\delta$	fáze vlny
<b>E</b>	vektor elektrické intenzity
$E_t$	tečná složka vektoru elektrické intenzity
$E_0$	amplituda monochromatické vlny
$e$	eulerovo číslo, základ přirozeného logaritmu
$\hat{\epsilon}$	komplexní tenzor permitivity
$\epsilon_0$	permitivita vakua
$\hat{\epsilon}_r$	komplexní tenzor relativní permitivity
<b>G</b>	admitanční matice
<b>H</b>	vektor magnetické intenzity
$H_t$	tečná složka vektoru magnetické intenzity
$H_0$	amplituda monochromatické vlny
$I$	intenzita průchozí vlny
$I_0$	intenzita dopadající vlny
$i$	imaginární jednotka komplexního čísla
<b>j</b>	proudová hustota
<b>k</b>	vlnový vektor
$\lambda$	vlnová délka
<b>M</b>	matice multivrstvy
$\hat{\mu}$	komplexní tenzor permeability
$\mu_0$	permeabilita vakua
$\hat{\mu}_r$	komplexní tenzor relativní permeability
$N$	vrstva
$N_y$	rychlost šíření plasmonu
<b>n</b>	normálový vektor
$n$	index lomu
$\eta_0$	impedance vakua
<b>P</b>	propagační matice
$\Psi$	elipsometrický úhel psi
$R$	absorpční koeficient
$r$	reflexní koeficient
<b>r</b>	polohový vektor



$\sigma$	vodivost
$\mathbf{T}$	matice převodu amplitud a tečných složek intenzit polí
$t$	čas
$t$	transmisní koeficient
$\omega$	úhlová frekvence

# Obsah

<b>1</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>14</b>
1.1	Motivace bakalářské práce .....	14
1.2	Cíle bakalářské práce .....	14
<b>2</b>	<b>SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY .....</b>	<b>15</b>
2.1	Elektromagnetické vlny na fázovém rozhraní dvou optických prostředí.....	15
2.1.1	Maxwellovy rovnice a elektromagnetická vlna .....	15
2.1.2	Elektromagnetické vlny v multivrstvách .....	16
2.2	Šíření plazmonových vln ve vodivých nanostrukturách .....	18
2.2.1	Povrchová plasmonová rezonance SPR ve vodivé tenké vrstvě.....	19
2.2.2	Lokální plazmonová rezonance LSPR na vodivých nanočásticích .....	20
2.2.3	Praktické aplikace SPR.....	20
2.3	Tenké povrchové vrstvy a základní metody jejich přípravy .....	22
2.3.1	Spojité a diskrétní tenké povrchové vrstvy .....	22
2.3.2	Fyzikální metody přípravy tenkých vrstev .....	23
2.3.3	Chemické metody přípravy tenkých vrstev .....	24
2.3.4	Nanokompozitní tenké vrstvy .....	26
<b>3</b>	<b>TEORETICKÝ ZÁKLAD PRÁCE .....</b>	<b>27</b>
3.1	Modelování intenzity pole pro vlnovodné vrstevnaté systémy.....	27
3.1.1	Popis modelovaného systému .....	27
3.1.2	Výsledky modelu .....	27
3.2	Povrchová plasmonová rezonance na vodivé nanovrstvě .....	29
3.2.1	Planární vodivá vrstva na optickém hranolu.....	29
3.2.2	Cylindrická vrstva na optickém vláknu jako SPR detektor .....	30
3.3	Základní modelové představy vzniku a růstu tenkých povrchových vrstev ....	31
3.3.1	Základní mechanismus formování tenkých vrstev .....	31

3.3.2	Růst Franck-van der Merve .....	32
3.3.3	Růst Vollmer-Weber .....	33
3.3.4	Růst Stranski-Krastanow .....	33
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ METODY .....</b>	<b>34</b>
4.1	Metody diagnostiky tenkých vrstev .....	34
4.1.1	Diagnostika nanovrstvy AFM.....	34
4.1.2	Diagnostika nanovrstvy v průběhu depozice QCM.....	35
4.1.3	Diagnostika nanovrstvy měřením transmitance a reflektance .....	36
4.1.4	Diagnostika nanovrstvy elipsometrií .....	36
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY .....</b>	<b>38</b>
5.1	Příprava kompozitní nanopartikulární vrstvy PMMA+C <sub>60</sub> .....	38
5.2	Příprava série vodivých tenkých vrstev Cr .....	39
5.3	Příprava nanopartikulární vrstvy stříbra.....	41
5.4	Diagnostika kompozitní nanopartikulární vrstvy PMMA+C <sub>60</sub> .....	41
5.5	Diagnostika série vodivých tenkých vrstev Cr.....	42
5.6	Diagnostika nanopartikulární vrstvy stříbra.....	46
<b>6</b>	<b>DISKUSE A ZÁVĚR.....</b>	<b>47</b>

# 1 ÚVOD

## 1.1 Motivace bakalářské práce

S rozvojem nových technologií, díky kterým jsme schopni manipulovat se stále menšími částmi hmoty a připravovat velké spektrum nových nanomateriálů, se rozšiřuje oblast jejich využití. Mezi nanostruktury, které podléhají velkému zájmu, se řadí také tenké vrstvy. Nacházejí široké uplatnění v povrchových úpravách materiálů, optice, polovodičové technice nebo mikroelektronice. Studium principů přípravy, metod charakterizace a fyzikálních vlastností tenkých vrstev, se tedy jeví jako vhodný předmět zájmu. Z tohoto důvodu jsou tenké vrstvy tématem mé bakalářské práce s výhledem aplikování nabytých znalostí ve využití vodivých vrstev jako biologicko-chemického detektoru.

## 1.2 Cíle bakalářské práce

Cílem bakalářské práce je seznámit se s různými způsoby a mechanismy přípravy tenkých vrstev, které budou využity k experimentální přípravě stříbrných, chromových a PMMA+C<sub>60</sub> nanopartikulárních vrstev na optickém materiálu. Druhým bodem je výběr vhodné metody k diagnostice vlastností připravených tenkých vrstev a ověření jejich charakteru. Posledním tématem, jímž se práce zabývá, je seznámení se s parametry vodivých nanostruktur, spjatých s jevem zvaným povrchová plasmonová rezonance.

## 2 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

### 2.1 Elektromagnetické vlny na fázovém rozhraní dvou optických prostředí

Elektromagnetická vlna na fázovém rozhraní dvou prostředí je popsána na základě Maxwellových rovnic. V této kapitole naznačíme postup, jakým z nich sestavíme vlnovou rovnici. V druhé části zavedeme maticový aparát, sloužící k popisu elektromagnetické vlny ve vrstevnatém prostředí. Tento maticový aparát bude základem ilustrativní modelace rozložení pole na rozhraní dvou materiálů v kapitole 3.

#### 2.1.1 Maxwellovy rovnice a elektromagnetická vlna

Jednou z forem existence elektromagnetického pole je elektromagnetická vlna, která je popsána vlnovou rovnicí. Pro sestavení vlnové rovnice budeme vycházet z Maxwellových rovnic v dipólové aproximaci, kde je využito faktu, že se zabýváme prostředími bez volných elektrických nábojů.

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, & \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, & \nabla \cdot \mathbf{D} &= 0.\end{aligned}\quad (1)$$

Vektory intenzit  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  a vektory indukce  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{B}$  jsou v lineárních homogenních prostředích svázány materiálovými vztahy s proudovou hustotou  $\mathbf{j}$ :

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad \mathbf{D} = \hat{\epsilon} \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \hat{\mu} \mathbf{H}, \quad \hat{\epsilon} = \epsilon_0 \hat{\epsilon}_r, \quad \hat{\mu} = \mu_0 \hat{\mu}_r \quad (2)$$

kde  $\hat{\epsilon}_r$ ,  $\hat{\mu}_r$  obecně představují tenzory relativní permitivity a relativní permeability a  $\epsilon_0$ ,  $\mu_0$  skalární hodnoty permitivity a permeability ve vakuu.

Složky vektorů  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{B}$  jsou spojitými funkcemi polohy v homogenním prostředí. Na hranici dvou optických prostředí bez volných nábojů dochází k zachování spojitosti pouze tečných složek  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  a normálových složek  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{B}$ .

$$\begin{aligned}\mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_{1n} - \mathbf{D}_{2n}) &= \sigma, & \mathbf{n} \times (\mathbf{E}_{1n} - \mathbf{E}_{2n}) &= 0, \\ \mathbf{n} \cdot (\mathbf{B}_{1n} - \mathbf{B}_{2n}) &= 0, & \mathbf{n} \times (\mathbf{H}_{1n} - \mathbf{H}_{2n}) &= \mathbf{j}.\end{aligned}\quad (3)$$

Toto řešení vyplývá z hraničních podmínek Maxwellových rovnic (3), jejichž odvození lze najít např. v [11].

Aplikací operátoru rotace na rovnici  $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$  ze vztahů (1), použitím vektorové identity

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla \times (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$$

a dosazením z dalších vztahů z (1), získáme vlnovou rovnici pro vektor elektrické intenzity  $\mathbf{E}$ .

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \omega^2 \hat{\epsilon} \hat{\mu} \mathbf{E}, \quad (4)$$

Řešení vlnové rovnice pro rovinnou vlnu v nekonečném prostředí můžeme psát ve tvaru (při analogickém odvození i pro vektor  $\mathbf{H}$ )

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad (5)$$

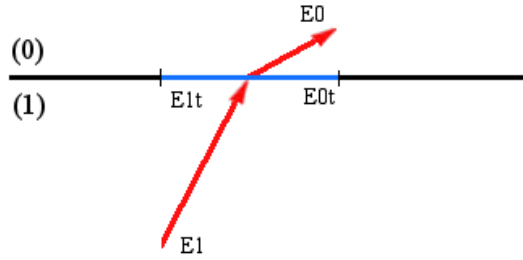
kde  $\omega$  je úhlová frekvence,  $t$  je čas a  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{r}$  jsou vlnový a polohový vektor.

Na základě vztahu (5) je popsána elektromagnetická vlna ve vrstevnatém prostředí.

### 2.1.2 Elektromagnetické vlny v multivrstvách

Při dopadu elektromagnetické vlny na rozhraní dvou prostředí dojde k odrazu, průchodu a absorpci. Je tedy možno studovat reflexní a transmisní koeficienty, které závisí jednak na vlastnostech obou prostředí a také na parametrech dopadajícího světla. V případě studia odrazivosti a průchodnosti vícevrstvé struktury o  $N$  prostředích se výsledné reflexní a transmisní koeficienty určují součtem všech interakcí elektromagnetické vlny se všemi rozhraními dané vícevrstvé struktury. K tomuto účelu vhodně slouží maticový popis multivrstvy, který efektivně popisuje šíření vlny ve vrstevnatém prostředí.

Mějme modelovou optickou strukturu, kterou tvoří  $N$  homogenních izotropních vrstev, jež jsou odděleny planárním rozhraním. Z hraničních podmínek Maxwellových rovnic plyne, že se na planárním rozhraní dvou optických prostředí bez povrchových nábojů a proudů zachovávají tečné složky elektrické intenzity  $\mathbf{E}_t$  a magnetické intenzity  $\mathbf{H}_t$ , viz Obr. 1.



Obr. 1 Zachování tečných složek elektrické intenzity na rozhraní dvou optických prostředí

Budeme se nyní zabývat dopadem p-polarizované vlny. V případě s-polarizace by bylo odvození analogické, vycházelo by ovšem z jiné geometrie dopadající vlny. Při dopadu p-polarizované vlny kmitá elektrická intenzita v rovině dopadu, zatímco magnetická intenzita je na ni kolmá. Pro tečné složky intenzit tedy platí:

$$E_t^{(N)} = A_{down}^{(N)} \cos \alpha_N + A_{up}^{(N)} \cos \alpha_N, \quad (6)$$

$$H_t^{(N)} = -\frac{n^{(N)}}{\eta_0} A_{down}^{(N)} + \frac{n^{(N)}}{\eta_0} A_{up}^{(N)},$$

kde  $\eta_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$  je impedance vakua.

Vlnová rovnice ve vrstvě má dvě řešení  $A_{down}^{(N)}$ ,  $A_{up}^{(N)}$  pro šíření v kladném a záporném směru osy z.

Rovnice pro tečné složky polí můžeme zapsat ve tvaru součinu matic

$$\begin{bmatrix} E_t^{(N)} \\ H_t^{(N)} \end{bmatrix} = \mathbf{G} \begin{bmatrix} A_{down}^{(N)} \\ A_{up}^{(N)} \end{bmatrix}, \quad (7)$$

kde  $\mathbf{G} = \cos \alpha_N \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ Y_p^{(N)} & -Y_p^{(N)} \end{pmatrix}$  je admitanční matice, v níž člen  $Y_p^{(N)} = -\frac{n^{(N)}}{\eta_0 \cos \alpha_N}$ .

Šíření amplitudy v prostředí  $N$  je popsáno propagační maticí

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} e^{ik_z^{(N)} d_N} & 0 \\ 0 & e^{-ik_z^{(N)} d_N} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Tímto přístupem ale nemůžeme popsat šíření vlny přes rozhraní, neboť se zde nezachovává amplituda. Tečné složky polí se však zachovávají a problém lze řešit převodem ze vztahu (7).

Na základě tohoto přístupu můžeme sestavit matici  $\mathbf{T}$ , která slouží k transformaci tečných složek polí v soustavě o  $N$  vrstvách.

$$\mathbf{T}^{(N)} = [\mathbf{G}^{(N-1)}]^{-1} \mathbf{P} \mathbf{G}^{(N)} \quad (9)$$

Průchod elektromagnetické vlny soustavou  $N$  izotropních vrstev nyní můžeme popsat pomocí matice  $\mathbf{M} = [\mathbf{G}^{(N-1)}]^{-1} \mathbf{T}^{(1)} \mathbf{T}^{(2)} \dots \mathbf{T}^{(N)} \mathbf{G}^{(N+1)}$ :

$$\begin{bmatrix} A_{down}^{(0)} \\ A_{up}^{(0)} \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} A_{down}^{(N+1)} \\ A_{up}^{(N+1)} \end{bmatrix}, \quad (10)$$

Ze znalosti prvků matice  $\mathbf{M}$ ,

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix},$$

jsme schopni určit odrazivost a propustnost vícevrstvé struktury

$$r = \frac{M_{21}}{M_{11}}, \quad t = \frac{1}{M_{11}}. \quad (11)$$

vyjádřením koeficientů  $r$ ,  $t$ . Pomocí tohoto přístupu lze modelovat grafy reflexivity a transmisivity vrstevnatých struktur.

## 2.2 Šíření plazmonových vln ve vodivých nanostrukturách

Úbytek v odrazivosti při totálním odrazu na rozhraní vodiče a dielektrika je za určitých podmínek způsoben částečnou absorpcí energie elektronů ve vodiči, což má za následek vznik a propagaci plasmonové vlny podél rozhraní obou prostředí. Uvedený jev je nazván povrchová plasmonová rezonance SPR (Surface Plasmon Resonance). K šíření takovéto vlny může dojít i na izolované vodivé nanočástici, kdy tento efekt nazýváme lokální plasmonová rezonance LSPR (Local Surface Plasmon Resonance). Oba jevy našly své uplatnění v různých aplikacích např. v Ramanově spektroskopii nebo při detekci virů.



### 2.2.1 Povrchová plasmonová rezonance SPR ve vodivé tenké vrstvě

Pokud jsou při dopadu elektromagnetické vlny na rozhraní dvou prostředí splněny podmínky totálního vnitřního odrazu, existuje část elektrické intenzity, která ve formě tzv. evanescentní vlny proniká přes rozhraní do hloubky  $d$  druhého prostředí a exponenciálně klesá

$$E(d) = E(0) e^{-\frac{d}{d_p}}. \quad (12)$$

Míra tzv. evanescentního útlumu je charakterizována parametrem penetrace  $d_p$ , který je funkcí vlnové délky  $\lambda$ , úhlu dopadu  $\theta_1$  a refrakčních indexů  $n_1$  a  $n_2$  obou prostředí

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \alpha_1 - n_2^2}}. \quad (13)$$

Pro vlnové délky ve viditelné oblasti se hloubky penetrace  $d_p$  pohybují v charakteristických hodnotách od cca 50 nm do cca 100 nm. V případě, že obě rozhraní odděluje tenká vrstva vodivého materiálu, síly srovnatelné s hloubkou penetrace, chová se oblast průniku evanescentní vlny jako budící elektrický oscilátor, který vyvolává lokální periodické změny elektronové hustoty. Ty se následně šíří elektrickou indukcí podél tenké vrstvy ve formě kolektivní excitace hustoty elektronového plynu jako tzv. povrchová plazmonová vlna. Uvedený efekt nastává v nejvyšší intenzitě pro tzv. rezonanční úhel dopadu, kdy dochází k výraznému poklesu reflektivity v důsledku absorpce části energie plazmonovou vlnou. Reálná část permitivity vodivé tenké vrstvy musí být záporná a zároveň menší než permitivita dielektrika. Současně imaginární část permitivity vodiče musí být dostatečně malá. Takovéto podmínky splňují kovy jako zlato, stříbro nebo měď a proto se často používají jako materiál pro vodivé prostředí tenké vrstvy. Pro vybuzení plasmonu je nutné, aby incidentní vlna byla lineárně polarizována v rovině dopadu (p-polarizace). Povrchové plasmony není možné přímo registrovat jako elektromagnetické vlny vně optického systému, jejich přítomnost však lze sledovat v úbytku energie odraženého svazku. Tento úbytek je dobře lokalizované minimum v odrazivosti, které je velmi citlivé na změnu podmínek (index lomu prostředí, úhel dopadu, energie svazku). Toho se využívá v mnohých metodách studia materiálu. K vybuzení povrchových plasmonů je nutné použití specifických aparatur.

### 2.2.2 Lokální plazmonová rezonance LSPR na vodivých nanočásticích

S povrchovými plasmony se nemusíme setkat jen ve formě vln šířících se na rozhraní vodiče a dielektrika, ale také jako s lokálními oscilacemi vodivostních elektronů v kovových nanočásticích v elektromagnetickém poli (LSPR – local surface plasmon resonance).

K vybuzení těchto lokálních excitací není potřeba sestavování speciálních aparatur jako u SPR, ale vznikají na vodivé nanočástici přirozeně při rozptylu elektromagnetického vlnění, jehož vlnová délka je větší než velikost nanočástice.



Obr. 2 Pohár barvený koloidním zlatem (vlevo v odraženém a vpravo v procházejícím světle)

Dva důležité parametry ovlivňující LSPR na nanočástici jsou její velikost a tvar. Pro nanočástice zlata nebo stříbra leží budící frekvence v oblasti viditelného spektra. Přítomnost těchto nanočástic v materiálovém prostředí způsobuje jeho zbarvení. Tohoto efektu bylo využíváno již ve starověkém Římě, kde barvili skleněné předměty jako okenní tabule nebo zdobené poháry přidáváním koloidního zlata viz Obr. 2.

### 2.2.3 Praktické aplikace SPR

Vysoká citlivost SPR na index lomu okolního dielektrika se hojně využívá v biomedicině ke studiu přítomnosti určitých látek ve zkoumaném vzorku. Na tomto principu je založena spousta technik, které jsou specificky uzpůsobené pro konkrétní problémy, ale jejich základ je stejný. Jádrem oněch technik bych chtěl popsat na následujícím příkladu. Jedná se o biodetektor na odhalování přítomnosti virů v krvi nebo plasmě. Jeho předností je snadnost a rychlost detekce hledaných látek, kdy zkoumaný vzorek nemusí být složitě upravován, stačí, když přijde do kontaktu s čidlem detektoru. Snímací část detektoru je vytvořena z tenké zlaté mřížky o periodě asi 900 nm. Díky

SPR je širší interval vlnových délek, které jsou schopny mřížkou projít, blíže v [27]. Tato vlnová délka průsvitu, je silně závislá na indexu lomu okolního dielektrika. Na mřížce jsou navázány specifické protilátky imunitního systému (bílkoviny), které se spojují s konkrétními viry. Pokud je ve zkoumaném analytu přítomen hledaný vir, naváže se na povrch čidla a změní tím vlnovou délku prošlého záření. Přístroj tuto změnu detekuje a vyhodnotí ji jako přítomnost hledaného viru. Jeho bližší specifikace je určena, podle bílkoviny na mřížce, na kterou se vir navázal.

Jako další zajímavou aplikaci SPR bych zmínil plasmonové rezonanční antény. Klasická anténa je kovový materiál, často tyč nebo kus drátu, která svou rezonancí vysílá nebo přijímá elektromagnetický signál. V běžném životě jsou tímto způsobem vysílány a přijímány radiové či mikro vlny. Rozměry těchto antén se pohybují od milimetrů po metry. Pro vedení optických vln jsou běžně využívána optická vlákna. Technicky je však již možné připravit nanostruktury, jejichž rezonance je vyvolána elektromagnetickými vlnami viditelného spektra. Velikost takovýchto nanostruktur (např. nanočástic) odpovídá čtvrtinové vlnové délce budícího záření, což jsou asi stovky nanometrů. Na takovéto rezonující nanočástice lze pohlížet jako na plasmonové antény, fungující na frekvenci optických vln, ke kterým je možné přivést signál optickým paprskem. Tento signál je možné vázat v blízké nanostruktuře a přivést ho na elektronické součástky v měřítku nanometrů, což klasickým optickým signálem není možné z důvodu difrakčního limitu.

Poslední oblast, využívající SPR, o které se chci zmínit, je povrchem zesílený Ramanův rozptyl (surface enhanced Raman scattering SERS). Ono rozšíření znamená výrazné zesílení Ramanových spekter. Je ho docíleno adsorbováním zkoumané látky na kovové nanosubstráty, které jsou nejčastěji vyrobeny ze zlata nebo stříbra. Na samotném zesílení se podílejí dva mechanismy, elektromagnetický a chemický. Princip elektromagnetického zesílení dopadajícího i rozptýleného paprsku spočívá v excitaci lokálních povrchových plasmonů na kovovém substrátu. Chemického zesílení je docíleno zvýšením polarizovatelnosti molekul zkoumané látky v důsledku jejich silných interakcí s kovovým substrátem. Příspěvek elektromagnetického principu je ale o několik řádů vyšší. Hlavní výhodou SERS je, že díky těmto dvěma mechanismům je možné klasický Ramanův rozptyl zesílit  $10^4 - 10^6$  krát, což umožňuje využití řady analytických aplikací, jež byly dříve pro Ramanovu spektroskopii nedostupné. Metodou SERS je díky její zesílené citlivosti detekovat vzorky o velmi malých koncentracích, ve

speciálních případech při použití selektivní excitace aktivních stavů (hot spots), je možné měřit spektra koncentrací řádově jednotek molekul.

## **2.3 Tenké povrchové vrstvy a základní metody jejich přípravy**

Pro přípravu tenkých povrchových vrstev existuje široká škála nejrůznějších metod. Tyto metody můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin na chemické (Langmuir-Blodgett, chemická depozice par, ...) a fyzikální (spin coating, fyzikální napařování a napařování, ...). Těmito metodami je možné připravit tenké vrstvy, jejichž povrch vykazuje spojitý či diskrétní charakter.

### **2.3.1 Spojité a diskrétní tenké povrchové vrstvy**

Tenké vrstvy jsou nanostruktury, jejichž jeden rozměr je menší než 100 nm, zatímco zbylé dva rozměry jsou významně větší. Tato skutečnost se velkým dílem podepisuje na jejich fyzikálních vlastnostech, které jsou dány vysokým poměrem povrchu vůči objemu a jsou odlišné od klasického materiálu v makroskopickém smyslu. Význam tenkých vrstev spočívá zejména v jejich širokém uplatnění v optice, mikroelektronice, polovodičové technice, magneto-optice, v mechanické úpravě materiálů a dalších aplikacích [4]. S pokroky v přípravě nanostrukturovaných materiálů dochází rovněž k rozvoji metod studia a diagnostiky jejich vlastností.

Mluvíme-li o spojitě tenké povrchové vrstvě, máme na mysli souvislou homogenní nanostrukturu, která v jednom rozměru nepřesahuje hodnotu 100 nm. Může být připravena fyzikálními a chemickými metodami jako je napařování, Langmuir-Blodgettova metoda a další, které jsou stručně popsány v následujících kapitolách.

V případě diskrétních tenkých vrstev se jedná o multivrstvy, kdy výsledná struktura vzniká nanášením většího počtu tenkých vrstev s různými vlastnostmi na sebe a supermřížky, kdy se vrstvy na sebe nanášejí s periodickým opakováním. Perioda supermřížky je řádově větší než parametr krystalické mřížky, ale zároveň menší než je volná dráha elektronu. Supermřížky se podle způsobu přípravy dají dělit na několik typů (kompozitní, legované).

### 2.3.2 Fyzikální metody přípravy tenkých vrstev

PVD (Physical vapor deposition) - fyzikální depozice nazýváme metody, při kterých fyzikálními procesy dochází k uvolňování atomů nebo molekul z kapalného nebo pevného zdroje (terče) ve formě páry a jejich nanášení na pevný nebo natavený substrát, kde kondenzují. Narozdíl od CVD (Chemical vapor depositions) je při většině těchto metod potřeba dosažení vysokého vakua, k čemuž se používají složité systémy vakuových pump. Metodami PVD je možné připravovat monovrstvy či multivrstvy různých materiálů (kovy, slitiny, směsi, organické látky,...). Tloušťky připravovaných vrstev můžeme hledat ve škále nanometrů až po milimetry. Metody PVD reprezentují dvě základní kategorie procesů – naprašování (sputtering) a napařování (evaporation).

Při naprašování dochází k uvolňování částic z terče díky dopadu iontů zředěné plazmy inertního plynu. Vysokoenergetické ionty předávají po dopadu na pevný nebo kapalný terč kinetickou energii, což způsobí uvolnění atomů nebo molekul z povrchu do plynné fáze. Terč bývá připojen na zdroj záporného napětí, substrát, umístěný proti němu, na zdroj kladného napětí. Celá naprašovací aparatura bývá umístěna ve vakuové komoře z důvodu zajištění co nejdelší střední volné dráhy dopadajících částic. Vakuum ( $10^{-2}$  –  $10^{-5}$  Pa) také zabraňuje vzniku nežádoucích sloučenin reakcí naprašovaných částic s částicemi v prostředí mezi terčem a substrátem. Ovšem v případě reaktivního naprašování, kdy na substrát nanášíme sloučeniny (nitrity, oxidy,...) je v prostředí mezi terčem a substrátem umístěn reaktivní, neboli pracovní plyn (dusík, kyslík,...). Efektivitu nanášení vrstvy můžeme zvýšit vložením zdroje iontů do magnetického pole. V tomto případě jde o magnetronové naprašování a je pro něj specifická vyšší účinností ionizace. Tento způsob naprašování je vhodný ke tvorbě tenkých vrstev na velkých plochách nebo složitě tvarovaných předmětech.

Napařování je proces, kdy různými způsoby zahřívání terče (laserem, elektronovým paprskem, odporově, indukčně,...), převádíme materiál do plynného stavu a necháme ho dopadat na substrát, kde kondenzuje ve formě tenké vrstvy. Proces probíhá ve výrazně vyšším vakuu  $10^{-3}$  –  $10^{-8}$  Pa, než je tomu u naprašování. Při napařování slitin se složení nanášeného filmu liší od složení terče. Je to z důvodu, že při procesu dochází k disociaci a jednotlivé složky se nevypařují stejně rychle. Při kondenzaci na substrátu tedy dojde k tomu, že se výsledná vrstva vytvoří ve stechiometrickém poměru odlišném od zdroje. Tento efekt lze eliminovat použitím více zdrojů, u nichž budeme moci teplotu

vypařování regulovat tak, aby na substrátu vznikla vrstva v požadovaném stechiometrickém poměru. Napařováním jsme schopni připravit tenké vrstvy kovů, polovodičů a některých dielektrik. Je také možné vytvořit epitaxní vrstvy, kde dochází k orientovanému růstu na krystalickém substrátu. V takovém případě je nutné substrát zahřát na požadovanou teplotu, aby dopadající částice zaujala příslušné místo v krystalické mřížce.

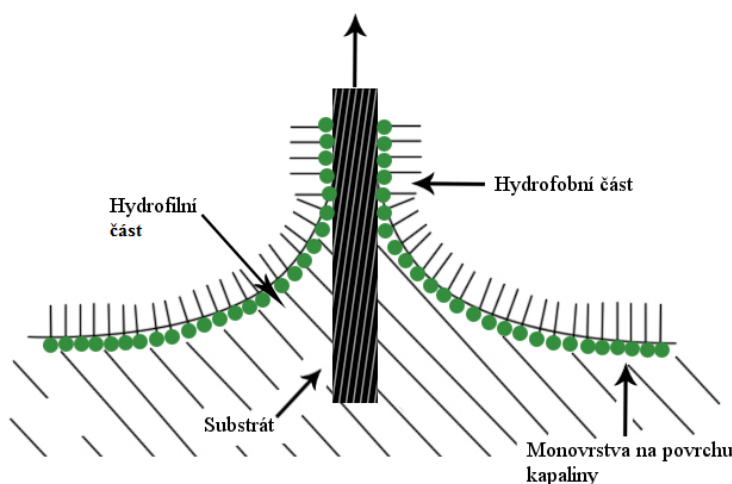
Spin-coating je metoda přípravy tenkých vrstev, která je vhodná pro potahování plochých substrátů. Substrát je pevně připevněn na hlavu rotačního zařízení zvaného spin coater či spinner. Samotná depozice spočívá v tom, že na substrát je nanášeno množství roztoku, vzorek je roztočen vysokou rychlostí (až 10 000 rpm) a roztok je odstředivou silou rovnoměrně roznesen po substrátu. Po stečení roztoku ze substrátu, zůstává vzorek v rotačním pohybu několik sekund nebo minut. Touto metodou je možné připravovat i vrstvy pod hranicí 10 nm. Tloušťka vzniklé vrstvy je závislá na parametrech roztoku (složení, viskozita, rychlost vypařování, množství použité k depozici,...) a zejména na úhlové rychlosti při rotaci vzorku. Roztok tvoří dvě složky, rozpouštědlo a v něm rozpuštěnou nosnou část, která tvoří samotnou vrstvu. K potahování vrstev jsou nejčastěji používány různé polymerní látky. Nejtypičtějším představitelem je polymethyl metakrylát (PMMA), jehož optické vlastnosti jsou podobné jako vlastnosti klasického skla. PMMA je v požadovaném množství rozpustné v rozpouštědlech jako jsou chloroform, Dichlormetan, Dichloreten, či Toluen. Pro dosažení specifických vlastností tenké vrstvy je polymer – nosná látka (host) dopovaná aktivními látkami nebo sloučeninami (guest). Potahovat je možné mnoho druhů substrátů, ovšem ve vědeckých pracích je často zmiňováno použití skleněného čtvercového sklíčka. Pro dosažení požadované kvality výsledného vzorku je nutné substrát před depozicí náležitě vyčistit a samotný proces potažení uskutečnit v prostředí určitého stupně čistoty. Po sejmutí ze spincoateru jsou vzorky vystaveny teplotám okolo 100°C z důvodu odstranění posledních zbytků rozpouštědla, které by jinak mohly narušit kvalitu povrchu.

### **2.3.3 Chemické metody přípravy tenkých vrstev**

CVD (Chemical vapor deposition) depozice z chemických par jsou metody přípravy tenkých vrstev, kdy substrát vystavujeme expozici částic z prekurzoru a ty na něm ulpívají na základě uskutečněné chemické reakce (pyrolýza, oxidace, redukce,...).

K výrobě tenkých vrstev se chemické depozice par požívaly dříve než fyzikální depozice par. Metodou CVD je možno připravit vrstvy od 0,1  $\mu\text{m}$  do 10  $\mu\text{m}$ . Výsledná struktura nanesené vrstvy je dána chemickými procesy (difuze povrchem, nukleace, adsorpce – desorpce,...), které proběhnou na substrátu. Reakce na povrchu substrátu neprobíhají samovolně, je proto potřeba je nějakým způsobem aktivovat. Nejčastější způsob aktivace povrchu je zahřívání (TCVD – Thermal chemical vapor deposition). Je možno zahřívát reaktor, který obsahuje vzorky, nebo zahřívát vzorky samotné. Nezbytnost udržení substrátu po delší dobu ve vysokých teplotách zmenšuje rozsah použití těchto metod. Není například vhodné je použít na povlakování vysoce pevných ocelí, jelikož vysoká teplota substrátu by mohla způsobit změny ve vnitřní struktuře. Z tohoto důvodu může být u některých substrátů dána přednost metodám přípravy tenkých vrstev PVD, které během procesu nevyžadují tak vysoké tepelné nároky.

Další chemickou metodou přípravy, v tomto případě organických, tenkých vrstev na pevném substrátu je Langmuir-Blodgettova metoda. Její výhoda je, že lze potáhnout skoro všechny druhy substrátu, stejně jako substráty velkých rozměrů. Vrstva je na substrátu připravována z vodní lázně, kdy molekuly aktivní látky (surfaktanty) určené k potažení se nachází na rozhraní mezi vodní hladinou a vzduchem a vytváří zde tenkou vrstvu. Substrát je vytahován z vodní lázně směrem do vzduchu a při kontaktu substrátu s tenkou vrstvou na hladině adsorbují surfaktanty na substrátu a dojde k vytvoření tenké vrstvy na něm (Obr. 3). Surfaktanty jsou tvořeny dvěma částmi, hydrofilní – rozpustnou ve vodě a hydrofobní – nerozpustnou ve vodě. Tento fakt je zodpovědný za jejich uspořádávání na vodní hladině lázně a následné vytvoření vysoce organizované vrstvy na substrátu.



Obr. 3 Schéma Langmuir-Blodgett

Pro přípravu tenkých vrstev lze také použít skupinu specifických metod zvanou sol-gel. Tímto způsobem je možno připravovat skelné nebo krystalické vrstvy, ovšem oproti klasickým způsobům přípravy sklených materiálů zde odpadá nutnost tavení při vysokých teplotách, proces samotný probíhá za mírných reakčních podmínek. Výchozím krokem je vytvoření koloidního roztoku, neboli solu, ze kterého je přes formu viskózního gelu vytvořena vrstva na požadovaném substrátu. Výchozími prekurzory jsou organické sloučeniny prvků, zejména alkoxidy. Ty jsou rozpuštěny v bezvodných organických rozpouštědlech (např. alkoholech) a přidáváním vody je řízen vznik vysoce homogenních solů. Periodickým namáčením substrátu v solu začne na jeho povrchu odpařováním molekul rozpouštědla vznikat tuhý gel. Dobrým vysušením gelové vrstvy získáme dobře definovanou tenkou vrstvu o konstantní tloušťce.

#### **2.3.4 Nanokompozitní tenké vrstvy**

Kompozitní materiály, jsou složeny z více substancí, kdy jejich vlastnosti jsou výsledkem kombinace jednotlivých složek. Kompozitní materiál tvoří matrice a plnivo, v němž matrice je spojitá část, která drží materiál pohromadě. Plnivo je nespojitá fáze rovnoměrně dispergována v matrici a dodává materiálu požadované vlastnosti. V případě nanokompozitu musí být aspoň jedna složka menší než 100 nm. Nanokompozitní tenká vrstva je tedy tvořená matricí (sklená, polymerní,...), která v sobě obsahuje nanočástice, dodávající nové vlastnosti (elektrická vodivost, pevnost,...). Tento typ vrstev je možno připravit např. metodou spincoating, která byla zmíněna výše.



## 3 TEORETICKÝ ZÁKLAD PRÁCE

### 3.1 Modelování intenzity pole pro vlnovodné vrstevnaté systémy

V této kapitole se budeme věnovat studiu rozložení intenzity elektrického a magnetického pole na rozhraní dielektrika a kovu. Za určitých podmínek (kapitola 2.2.1) vzniká na takovémto rozhraní povrchový plasmon a právě pro modelaci povrchového plasmonu na jednoduchém rozhraní byl sestaven jednoduchý algoritmus.

#### 3.1.1 Popis modelovaného systému

Výpočet je proveden na základě maticového popisu vrstevnatého systému popsaneho v kapitole (2.1.2). Popisuje rozložení pole na rozhraní dvou polonekonečných prostředí. V prvním kroku jsou zadány parametry definující obě prostředí (indexy lomu) a elektromagnetickou vlnu (vlnová délka). Vstupní hodnotou pro výpočet jsou amplitudy vlny (up, down) v prostředí  $n_0$ . V první řadě jsou provedeny všechny výpočty potřebné pro sestavení matic  $\mathbf{G}_0$ ,  $\mathbf{G}_1$  (admitanční matice prostředí 0,1) a ze vztahu (14) vypočtena hodnota  $N_y$  pro rychlost šíření plasmonu.

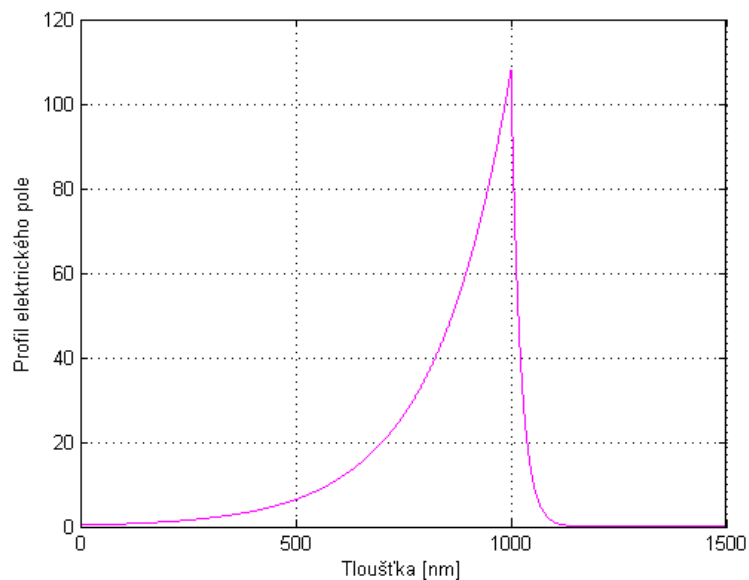
$$N_y = \sqrt{\frac{n_1^2 n_2^2}{n_1^2 + n_2^2}} \quad (14)$$

Dále je zadán cyklický výpočet pro prostředí 0, kdy je na intervalu  $d_0$ , po kroku  $k$ , vypočítáván průběh amplitudy. V každém elementu výpočtu jsou amplitudy převáděny na tečné složky intenzity polí ( $\mathbf{E}_t$ ,  $\mathbf{H}_t$ ). V návaznosti na prostředí 0 je stejným způsobem proveden výpočet pro prostředí 1. V poslední fázi jsou tečné složky intenzit polí vyneseny do grafu v závislosti na vzdálenosti od rozhraní.

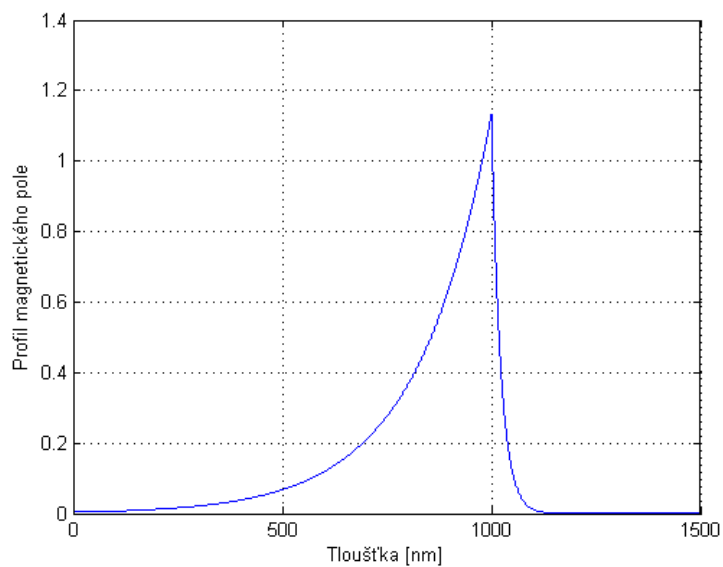
#### 3.1.2 Výsledky modelu

Sestavený algoritmus může vykreslovat intenzitu pole pro libovolná dvě prostředí polonekonečná prostředí, oddělená rovinným rozhraním. V našem případě však bylo cílem ukázat na jednoduchém rozhraní plasmonové zesílení. Proto jako prostředí 0 je zvoleno dielektrikum (sklo,  $n_0 = 1,5$ ) a jako prostředí 1 vodivý materiál (stříbro,  $n_1 = 0,059 - i 4,227$ ). Vlnová délka použitého záření odpovídá  $\lambda = 633$  nm, rychlost šíření plasmonu  $N_y = 1,6043 - i 0,0032$ .

Následující dva obrázky (Obr. 4, Obr. 5) ukazují průběhy evanescentního útlumu ve vodiči a v dielektriku pro elektrickou a magnetickou složku, kdy hodnota 1000 nm na ose x představuje souřadnici hranici obou prostředí.



Obr. 4 Intenzita elektrického pole na rozhraní sklo/Ag



Obr. 5 Intenzita magnetického pole na rozhraní sklo/Ag

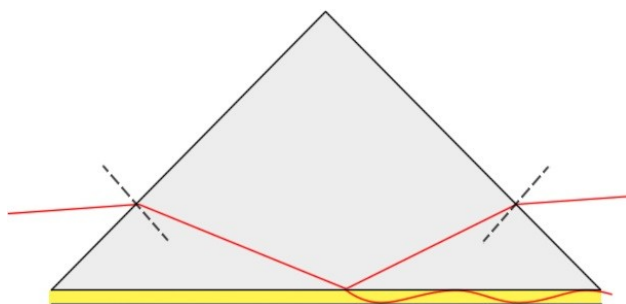
Jak můžeme vidět, průběh obou složek je velmi podobný, Výrazný prvek, v kterém se liší, je hodnota maximální intenzity, kdy elektrická složka je proti magnetické asi 100 krát větší.

## 3.2 Povrchová plasmonová rezonance na vodivé nanovrstvě

K vybuzení plazmonové vlny na rozhraní vodiče a dielektrika je nutné použití speciálních aparatur. Mezi dvě hlavní experimentální schémata patří hranolové uspořádání v Kretschmannově a Ottově konfiguraci. Na principu Kretschmannovy konfigurace funguje rovněž skupina SPR detektorů, kdy je snímací vrstva nanесena na optickém vlákně.

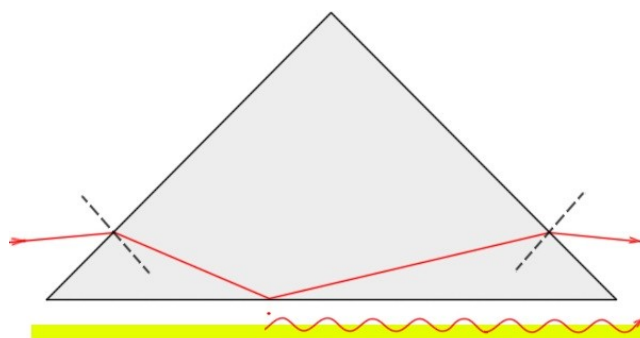
### 3.2.1 Planární vodivá vrstva na optickém hranolu

Na rovinném rozhraní vodiče a dielektrika nelze jednoduchým způsobem vybudit povrchový plasmon, neboť úhel dopadu paprsku z dielektrika na rozhraní s vodičem při totálním odrazu bude vždy menší než úhel potřebný k vybuzení povrchových plasmonů. Tento problém se dá řešit sestavením aparatury, kdy vodivá vrstva je umístěna mezi dvěma dielektriky s různými indexy lomu. Tomuto schématu odpovídá uspořádání hranolové vazby, kdy jedním dielektrikem je vzduch a druhým je sklo ve formě optického hranolu. Na hranolu je napařena vodivá nanovrstva. Dojde-li na rozhraní mezi hranolem a vodivou vrstvou k totálnímu odrazu pod úhlem, odpovídajícím úhlu plasmonové rezonance na druhém rozhraní vodivá vrstva/vzduch, vybudíme na tomto rozhraní povrchový plasmon. Tohle schéma je také známo jako porušený totální odraz, kde se přenese část energie světelného paprsku do kovové vrstvy a na rozhraní se vzduchem vzniknou plasmonové vlny. Toto experimentální uspořádání buzení povrchových plasmonů se nazývá Kretschmannova konfigurace a je jednou ze dvou nejběžnějších uspořádání.



Obr. 6 Kretschmannova konfigurace

Druhou konfigurací je Ottova konfigurace, kdy vodivá vrstva není napařena přímo na hranolu, ale mezi hranolem a vrstvou je vzduchový gap.

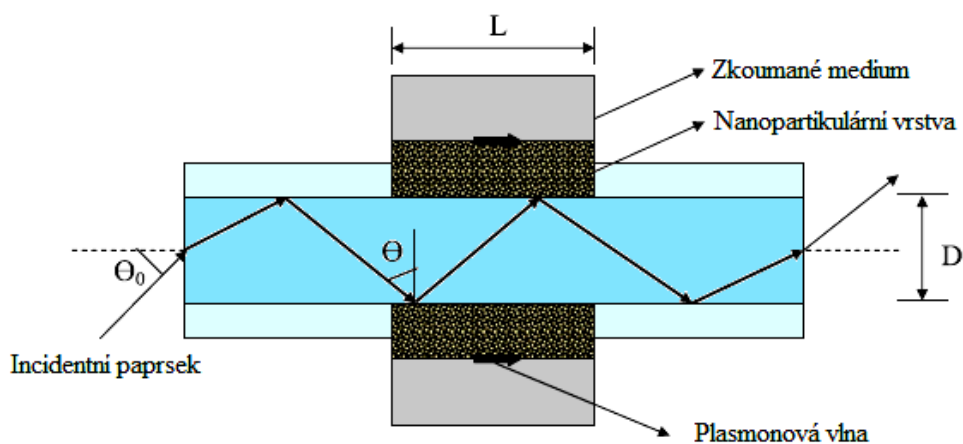


Obr. 7 Ottova konfigurace

K totálnímu odrazu dochází na rozhraní hranolu a vzduchu a průnikem evanescentní vlny přes vzduchový gap dojde k vybuzení plasmonu na rozhraní vodič/vzduch.

### 3.2.2 Cylindrická vrstva na optickém vláknu jako SPR detektor

Během uplynulých let bylo provedeno mnoho studií, zkoumajících využití plasmonové rezonance pro rychlé a přesné měření chemických a biochemických parametrů zkoumaných vzorků. Za tímto účelem vznikl model SPR detektoru, jehož princip spočívá v upravení optického vlákna, nanesením vodivé cylindrické tenké nanovrstvy (Obr. 8).



Obr. 8 Schéma cylindrického SPR detektoru

Cylindrický SPR detektor funguje na principu Kretschmannovy hranolové konfigurace, kdy okolním dielektrikem je zkoumané prostředí. Povrchové úpravy optického vlákna jsou často tvořeny kovovými vrstvami, jako je zlato či stříbro.

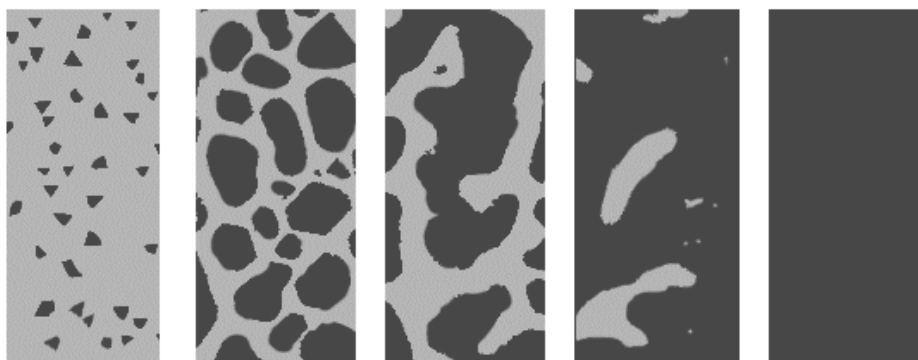
### 3.3 Základní modelové představy vzniku a růstu tenkých povrchových vrstev

Vznik tenké vrstvy můžeme rozdělit do čtyř kroků (nukleace, růstu, koalescence a tloušťkového nárůstu), které budou podrobněji popsány v následující kapitole. Řeč bude také o základních třech modelech růstu tenkých vrstev: Franck-van der Merve, Vollmer-Weber a Stranski-Krastanow.

#### 3.3.1 Základní mechanismus formování tenkých vrstev

Počátek formování tenké vrstvy je v adsorbování atomu deponované látky z plynné fáze na substrát. Mechanismus růstu tenké vrstvy je dán termodynamickými a kinetickými pravidly tak, že atom se snaží obsadit stávajícím povrchu pokud možno energeticky nejvýhodnější pozici. Z pozorování formování tenkých vrstev bylo zjištěno, že tento proces lze rozdělit do následujících kroků (Obr. 9)

Nukleace → Růst → Slévání (koalescence) → Tloušťkový nárůst

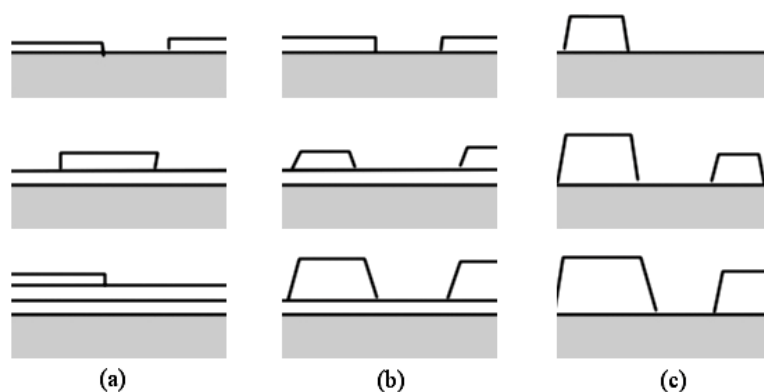


Obr. 9 Schematické zobrazení formování tenké vrstvy

V průběhu nukleace vznikají na substrátu malé zárodky deponované látky. Atom, který dopadne z plynné fáze, předá substrátu energii a zaujme na něm své místo. V závislosti na tom kolik mu zůstalo energie, je buď znovu odpařen do okolí, nebo má schopnost migrovat po povrchu (povrchová difuze). Pokud se atom při tomto povrchovém pohybu naváže s jiným atomem a vytvoří pár, klesá pravděpodobnost jeho znovu odpaření do okolí. Dojde-li na povrchu k tzv. chemisorpci (chemické reakci mezi atomem a substrátem), je atom k povrchu substrátu pevněji fixován a prodlužuje se tím doba jeho vazby se substrátem.

S časem dochází k růstu zárodků a vytvářejí se větší ostrůvky ve formě malých krystalů. Ostrůvky vznikají tak, že s růstem velikosti zárodků se zvětšuje jejich stabilita a pravděpodobnost jejich rozpadu na jednotlivé atomy je menší než pravděpodobnost jejich růstu. Je definována kritická velikost ostrůvku, což je minimální velikost ostrůvku, kdy přidáním jednoho atomu se ostrůvek stává stabilní.

V dalším kroku dochází ke koalescenci (slévání, srůstání) ostrůvků a formují se více či méně propojené oblasti, jež dělí pavučina kanálků. V poslední fázi jsou kanálky zaplněny, všechny jednotlivé oblasti propojeny a dochází dále k nárůstu tloušťky tenké vrstvy.



Obr. 10 Tři módy formování tenkých vrstev (a) Franck-van der Merve, (b) Stranski-Krastanow, (c) Vollmer-Weber

Jak je patrné, růst tenkých vrstev neprobíhá rovnoměrným způsobem. Dochází ke vzniku různých shluků, které migrují, rozpadají se a zase rostou a ve výsledku ovlivňují strukturu a morfologii výsledné tenké vrstvy. V následujících kapitolách si popíšeme tři základní módy růstu vrstev, které nesou jména svých objevitelů.

### 3.3.2 Růst Franck-van der Merve

Růst vrstvy se řídí tímto mechanismem v případě, když deponované atomy jsou větší silou přitahovány k substrátu než mezi sebou navzájem. To má za následek, že vždycky je dokončena depozice celé jedné vrstvy předtím, než dojde k růstu vrstvy následující. Vrstva tedy roste striktně v celém dvoudimenzionálním povrchu a nikde nedochází k nějakým výkyvům. Růst vrstvy je tímto mechanismem řízen jen ve výjimečných případech a dochází k němu, když je při depozici velký přísun atomů, které se mohou po povrchu velmi dobře pohybovat.

### **3.3.3 Růst Vollmer-Weber**

Ostrůvkový růstový mód odpovídá situaci, kdy atomy vrstvy jsou mezi sebou vázány většími silami než k substrátu. Celková povrchová energie rozhraní vznikající vrstvy a okolního prostředí je větší než v případě rozhraní volného povrchu substrátu a okolního prostředí. V tomto případě tedy při růstu nové vrstvy vznikají trojdimenzionální ostrůvky, které se formují kolmo k substrátu a snaží se tak minimalizovat svou kontaktní plochu s okolním prostředím. Povrch vznikající vrstvy je tedy narušen ostrůvky, které z něj vyčnívají. Růst reálných tenkých vrstev je v nejčastějších případech řízen tímto mechanismem.

### **3.3.4 Růst Stranski-Krastanow**

Třetí mechanismus růstu vrstev je kombinací dvou předchozích. Ve fázi růstu prvních mono vrstev roste podle modelu FM a dochází k pokrývání rovnoměrně v celém povrchu. V rostoucí vrstvě vzniká napětí, jehož důvodem je snaha přizpůsobit se povrchu substrátu. Po několika krocích růstu v tomto módu a vzniku pár atomárních vrstev dojde k uvolnění akumulovaného napětí a začnou vznikat 3D ostrůvky jako v případě VW.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

### 4.1 Metody diagnostiky tenkých vrstev

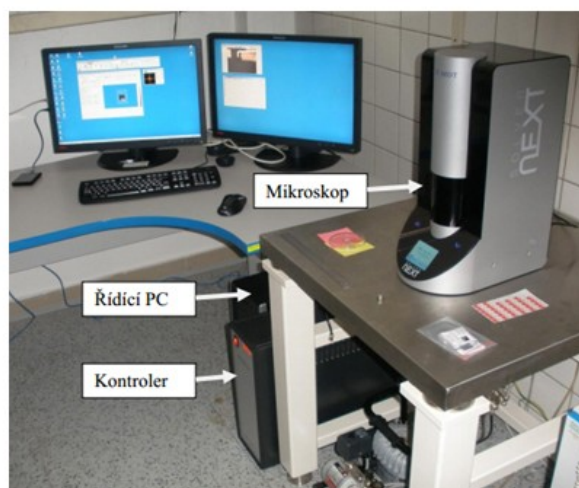
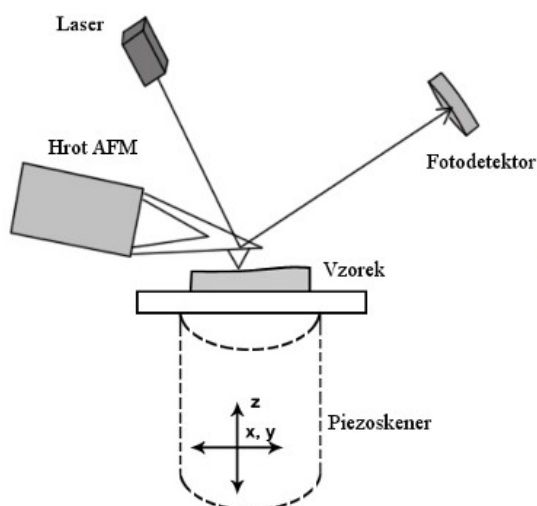
V této kapitole jsou popsány metody, kterými byly studovány připravené vrstvy. Jednalo se o AFM (mikroskopie atomových sil), QCM (Quartz Crystal Microbalance), měření transmitance, reflektance a elipsometrie.

#### 4.1.1 Diagnostika nanovrstvy AFM

AFM (mikroskopie atomárních sil) patří mezi moderní experimentální metody, umožňující snadnou charakterizaci povrchů pevných látek. Je při ní využíváno malé sondy, která v těsné blízkosti povrchu mapuje topografii vzorku, proto je řazena do skupiny mezi rastrovací sondové mikroskopy (SPM). Pro detekci vzdálenosti sondy od povrchu vzorku se využívají meziatomární síly a laserový paprsek, jehož prostřednictvím je snímána poloha sondy. Naměřená data zpracovává příslušný software, který umožňuje zobrazit profil, topografii a další vlastnosti povrchu a to jak ve 2D tak 3D modelu. Určit touto metodou tloušťku tenké vrstvy lze pomocí takzvaného schodu. Jedná se o rozdíl ve výškovém profilu mezi vrstvou a substrátem, který lze vytvořit například vrypem do vytvořené vrstvy nebo již při přípravě vrstvy, kdy část substrátu bude maskována.

AFM pracuje s velmi vysokým rozlišením, které v určitých přísných podmínkách dokáže zobrazovat i jednotlivé atomy. Hlavní měřicí částí sondy mikroskopu je hrot, který může být nastaven pro práci v kontaktním, nek kontaktním nebo semikontaktním módu. Při práci v kontaktním módu se hrot neustále dotýká vzorku, zatím co u nek kontaktního módu se jej nedotýká vůbec. V případě kombinace těchto dvou módů hrot poklepává danou frekvencí na vzorek, proto se onen mód nazývá poklepový či semikontaktní. Mezi velké přednosti AFM se řadí možnost měřit i nevodivé vzorky, jelikož při metodě se nevyužívá průchodu elektrického proudu.





Obr. 11 Schéma AFM (vlevo) + Fotografie zařízení AFM na budově CNT VŠB – TUO

Sestava AFM se skládá ze samotného mikroskopu, jenž je propojen s řídicím počítačem, na kterém lze sledovat průběh měření a v případě vzniku problému, měření pozastavit, nebo opravit chybu. Schéma experimentálního uspořádání AFM je znázorněno na Obr. 11.

#### 4.1.2 Diagnostika nanovrstvy v průběhu depozice QCM

QCM (Quartz Crystal Microbalance) je jednoduchá, velmi citlivá technika k určování nejrůznějších vlastností materiálu. Je založená na piezoelektrickém jevu, což je vlastnost krystalu generovat při deformaci elektrické napětí, či naopak způsobení deformace krystalu, vložením do elektrického pole. Nejznámější takovou látkou je monokrystalický křemen, křišťál.

QCM má široké spektrum využití v analytické chemii a elektrochemii a dalších odvětvích, díky její velké citlivosti vůči vlastnostem povrchu vzorku. Klasickým využitím QCM je mikrogravimetrie, díky níž lze sledovat nárůst vrstvy během depozice. Substrát je při procesu potahování připevněn na piezoelektrický krystal, jenž kmitá o určité frekvenci, která je závislá na hmotnosti substrátu. Při růstu vrstvy se zvyšuje hmotnost vzorku o materiál přibývajících ve vrstvě a tím se mění rezonanční frekvence piezokrystalu. Ze znalosti této závislosti je možné vypočítat výslednou tloušťku tenké vrstvy.

### 4.1.3 Diagnostika nanovrstvy měřením transmitance a reflektance

K určování tloušťky tenké vrstvy je možno využít paprsek světla o intenzitě  $I_0$ , která se na tenké vrstvě při průchodu snižuje na intenzitu  $I$ . Intenzitu prošlé vlny můžeme definovat podle rovnice

$$I = I_0(1 - R^2)e^{-\beta(\lambda)d}, \quad (15)$$

kde  $d$  je tloušťka vrstvy,  $\beta(\lambda)$  absorpční koeficient pro příslušnou vlnovou délku  $\lambda$  a  $R$  reflektance tenké vrstvy pro stejnou vlnovou délku. Metoda měření tloušťky tenké vrstvy pomocí reflektance a transmitance je velmi jednoduchá a používá se při přípravě tenkých kovových vrstev napařováním, kdy může být růst vrstvy kontrolován v průběhu depozice. Při konstantní rychlosti depozice a zobrazení v semilogaritmickém měřítku vykazuje graf prošlé intenzity při transmitanci lineární závislost. Tato metoda je také vhodná pro zjištění uniformity vrstvy.

Je také nutné zmínit, že rovnice (15) je dobrým popisem souvislých mikrokrytalických tenkých vrstev pro materiály, jako jsou železo nebo nikl. Některé látky, jako například stříbro, se mohou při malých tloušťkách (do 30 nm) chovat odlišně. Intenzita prošlého světla vykazuje u těchto materiálů s rostoucí tloušťkou vrstvy lineární útlum, ovšem později nabývá útlum exponenciálního charakteru. Pro správné stanovení kalibrační křivky je tedy pro každý materiál vhodné hledat interval, kde rovnice (15) platí.

### 4.1.4 Diagnostika nanovrstvy elipsometrií

Elipsometrie je nedestruktivní optická metoda, vhodná k měření tloušťky a indexu lomu tenkých vrstev, na principu studia polarizačního stavu paprsku, odraženého od povrchu vrstvy. Jádrem metody spočívá v tom, že reflektance a hodnota amplitudy odražených paprsků pro p-polarizaci a s-polarizaci je různá. Tímto způsobem lze měřit vrstvy o tloušťkách od desetin nanometrů až po mikrometry.

Ze zdroje dopadá na vzorek s a p-polarizovaná vlna, která vytváří specifickou polarizaci o určité intenzitě. Fázový rozdíl mezi dopadající s a p vlnou označíme parametrem  $\delta_1$  a  $\delta_2$  označíme fázový rozdíl mezi s a p vlnou odraženého paprsku. Nyní můžeme popsat první elipsometrický úhel  $\Delta$ , který udává rozdíl fází mezi dopadajícím a odraženým paprskem

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 . \quad (16)$$

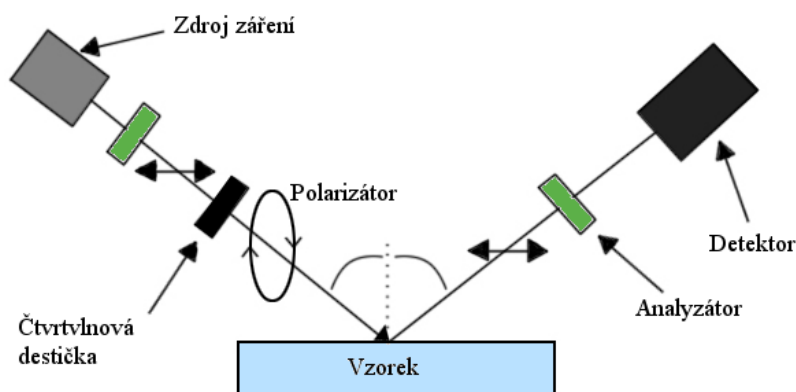
Jak už bylo řečeno výše, při odrazu paprsku od vzorku může také dojít ke změně amplitudy. Tuto informaci v sobě nese druhý elipsometrický úhel  $\Psi$ , pro který platí

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} . \quad (17)$$

Základní rovnice pro elipsometrii dává do vztahu poměr reflexních koeficientů  $r_p$ ,  $r_s$  s úhlem  $\Psi$  a  $\Delta$

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} . \quad (18)$$

Experimentální elipsometrická sestava je popsána na Obr. 12. Elipsometr je vybaven zdrojem záření s měnitelnou energií, polarizátory a detekčním čidlem pro snímání intenzity odraženého paprsku.



Obr. 12 Schéma experimentálního uspořádání elipsometru

Při měření vzorku jsou nejprve proměřeny elipsometrické úhly pro samotný substrát, na kterém je vrstva připravena a poté také pro substrát se zkoumanou tenkou vrstvou. Vyhodnocování naměřených dat může být složitý proces, kde se na základě zkušeností obsluhy, počítačových programů a informací z elipsometrických databází sestavují modely k fixování výsledků. Při úspěšném vyhodnocování jsou v posledním kroku zjištěny hledané parametry vzorku.

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

V experimentální části této práce byly připravovány tři sady různých tenkých vrstev: PMMA+C<sub>60</sub> – metodou spin-coating, Cr – magnetronovým naprašováním a Ag - chemickou depozicí ze srážecí reakce z kapalně fáze.

### 5.1 Příprava kompozitní nanopartikulární vrstvy PMMA+C<sub>60</sub>

Metodou spincoating byly na skleněném substrátu SiO<sub>2</sub> připravovány tenké polymerní vrstvy PMMA dopované částicemi fullerenu C<sub>60</sub>. Vrstvy byly připravovány z roztoku PMMA+C<sub>60</sub> rozpuštěných v toluenu. Byla připravena sada pěti roztoků o nasycené koncentraci fullerenu s hmotnostním obsahem PMMA 1, 3, 5 a 7%. Zařízení, na kterém byly vrstvy točeny, bylo pro tyto potřeby vytvořeno z digitálně řízeného laboratorního míchadla. Na sestaveném spincoateru bylo možno připravovat vrstvy v intervalu 50 – 2000 rpm.

V první sérii pokusů byly připravovány tenké vrstvy z roztoků 1, 3, 5 a 7, při otáčkách od 1000 do 1500 rpm. Ovšem již podle prvního vizuálního zhodnocení bylo zjevné, že vzorky připravovány tímto způsobem neobsahovaly v polymerní vrstvě měřitelné hodnoty fullerenu. Byl proto připraven další roztok s hmotnostním obsahem PMMA 10%. Vrstvy připravovány z tohoto roztoku byly točeny při otáčkách nad 1500 rpm. Výsledky ovšem byly přibližně srovnatelné s vrstvami připravovanými v prvním případě.



Obr. 13 Vrstva PMMA + C<sub>60</sub> na substrátu SiO<sub>2</sub> připravená z roztoku 10% PMMA+C<sub>60</sub> čtyřnásobnou depozicí

V poslední sérii experimentů byla zvolená mírně odlišná technologie přípravy, kdy byl substrát vystaven několika násobné depozici. Výchozí roztok byl opět 10% PMMA v toluenu, avšak již na první pohled bylo zbarvením vzorku patrné, že se povedlo do polymerní vrstvy deponovat pozorovatelné množství fullerénových částic. Zdařilé vzorky byly následně elipsometricky diagnostikovány. ( viz kapitola 5.4).

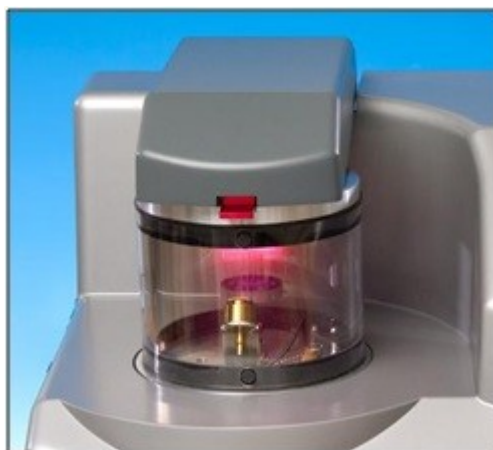
## 5.2 Příprava série vodivých tenkých vrstev Cr

Metodou magnetronového naprašování byla, na zařízení Q150T Quorum Technologies Ltd, připravena série sedmi vrstev o tloušťkách 1, 5, 10, 15, 20, 40 a 60 nm. Zařízení obsahovalo QCM detektor pro měření tloušťky vrstvy v průběhu naprašování, na kterém byl postupně nastaven mód pro přípravu konkrétní vrstvy z intervalu 1 – 60 nm. Doby expozice vrstev pro jednotlivé tloušťky jsou zaznamenány v Tabulce 1.

Tabulka 1: Doby expozice vrstev Cr podle tloušťky

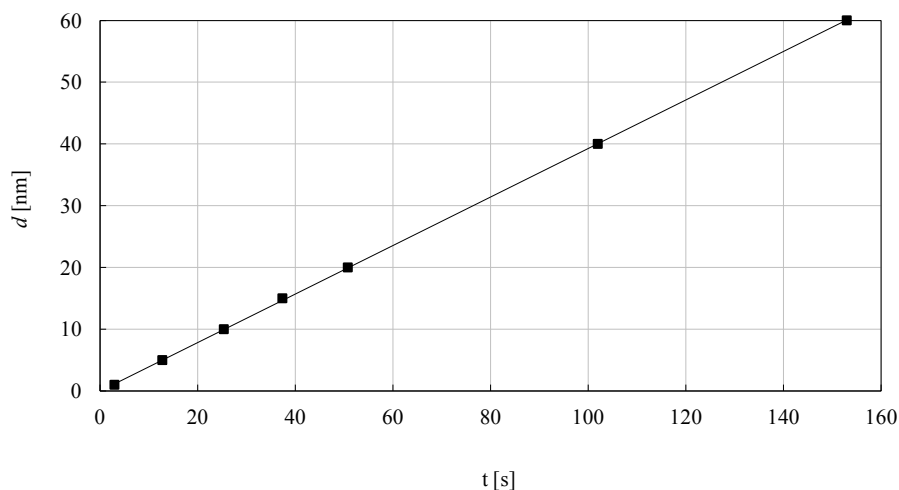
Cr (proud výboje 120 mA)	doba expozice [s]
nastavení depozice QCM na 1 nm	3,0
nastavení depozice QCM na 5 nm	12,8
nastavení depozice QCM na 10 nm	25,4
nastavení depozice QCM na 15 nm	37,4
nastavení depozice QCM na 20 nm	50,8
nastavení depozice QCM na 40 nm	102,0
nastavení depozice QCM na 60 nm	153,0

Depozice probíhala za sníženého tlaku cca  $10^{-2}$  Pa v prostředí řídké argonové plazmy. Uvnitř komory byl v opozici proti substrátu umístěn rozprašovaný chromový terč. Před terčem, připojeném na záporné napětí, byl zažehnut doutnavý výboj (plazma), který se projevil jako zdroj světla.



Obr. 14 Naprašovací komora použitého přístroje Q150T

Srážkami iontů argonu s povrchem rozprašovaného terče byly do zředěné plazmy koronového výboje uvolňovány atomy chromu, které v závislosti na době expozice vytvářely na povrchu substrátu specifickou tenkou vrstvu. Efektivita depozice byla zvýšena umístěním zdrojového terče do magnetického pole, díky němuž byla plazma více zahuštěna v oblasti magneticky stabilních drah a tím vzrostla účinnost extrakce atomu ze zdrojového terče. Tento efekt je dobře patrný na kruhovém půdorysu deponované vrstvy, která vznikla právě v důsledku působení magnetického pole.



Obr. 15 Graf závislosti tloušťky vrstvy na době expozice

Při přípravě série vrstev Cr o tloušťkách 1, 5, 10, 15, 20, 40 a 60 nm byl přístroj Q150T naprogramován v každém případě na depozici pro zadanou tloušťku a průběh expozice byl řízen regulační zpětnou vazbou čidla QCM. Čas doby expozice jednotlivých vrstev

byl současně měřen stopkami. Lineární závislost deponované tloušťky na čase na Obr. 15 je velmi pravidelná a svědčí o velmi dobré časové stabilitě rychlosti depozice.

### **5.3 Příprava nanopartikulární vrstvy stříbra**

Nanopartikulární vrstvy stříbra byly připravovány z kapalné fáze redukcí  $\text{AgNO}_3$  na skleněném substrátu. Pro úspěšnou depozici stříbrné vrstvy je důležité splnit několik hlavních podmínek. Je nutné pečlivě dodržet postup přípravy stříbřicí lázně, provést expozici skleněného substrátu v stříbřicí lázni v přesně určeném trvání a zejména důkladně vyčistit skleněný substrát před aplikací samotného stříbřicího procesu. Zvláště čistota substrátu se významně podepisuje na kvalitě připravené vrstvy. Čištění substrátu bylo prováděno v několika krocích, kdy byl ponořován do chromsírové směsi, následně do roztoku  $\text{HNO}_3$ , čištěn v ultrazvuku a deionizované vodě.

Stříbřicí lázeň byla připravena ze dvou složek, kdy první tvořil dusičnan stříbrný, deionizovaná voda a roztok amoniaku a druhou dusičnan stříbrný deionizovaná voda a Rochellská sůl. Smícháním obou složek byla vytvořena výchozí lázeň, jejímuž působení byl v Petriho misce vystaven vyčištěný substrát. V závislosti na délce doby expozice substrátu v lázni se odvíjí charakter připravené vrstvy. Pohybuje-li se doba expozice v řádech desítek minut, dojde k vytvoření stříbrných zrcadel. Naším cílem ovšem bylo připravit nanopartikulární stříbrnou vrstvu v takovém případě jsme museli snížit dobu expozice pouze na desítky sekund, doba expozice připravované vrstvy byla konkrétně 60 s a připravený vzorek byl následně analyzován pomocí skenovacího elektronového mikroskopu SEM.

### **5.4 Diagnostika kompozitní nanopartikulární vrstvy PMMA+C<sub>60</sub>**

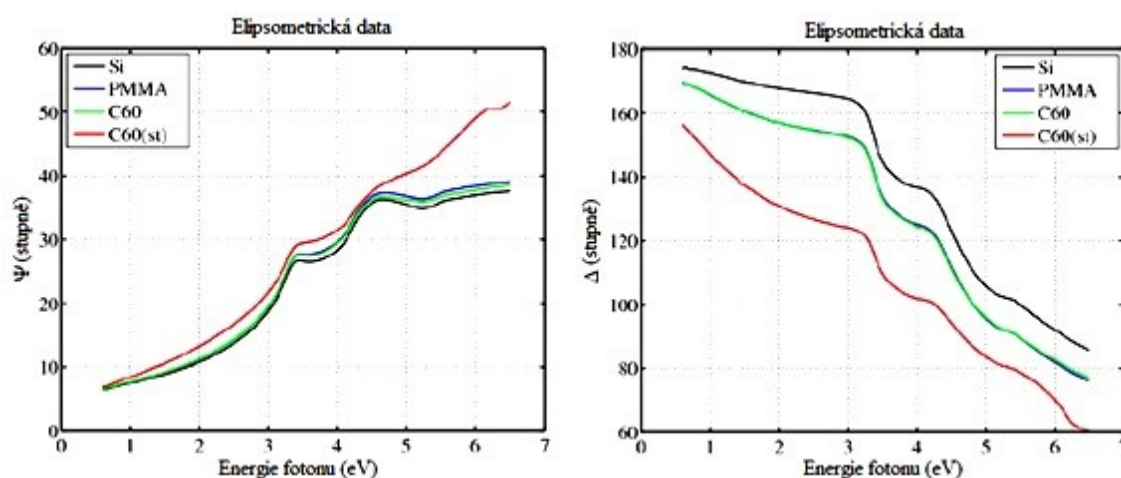
Sada vrstev, připravovaných podle postupu z kapitoly 5.1, byla podrobena elipsometrickým měřením. Měření a zpracování výsledků provedl za mé asistence kolega ze studijní skupiny Ondřej Dutko pod dohledem doc. Dr. Mgr. Kamila Postavy, který pak příslušná data zpracoval.

Měření byly čtyři vzorky, kdy u prvních dvou se jednalo o křemíkový substrát a substrát s vrstvou PMMA bez fullerenu. Další dva reprezentovaly připravované vzorky vrstev PMMA již s přítomnými fullereny. Měření probíhalo v oblasti 0,6 až 6,5 eV s krokem 0,05 eV. Dopadající úhel svazku byl nastaven na 70°, metoda měření na mód HAM (High Accuracy Merge).

Tabulka 2: Parametry měřených vrstev

Číslo vzorku	Složení vzorku	Tloušťka vrstvy (nm)	C <sub>60</sub> (vol. %)
1	Si	-	-
2	Si + PMMA	4	-
3	Si + PMMA + C <sub>60</sub>	4	0
4	Si + PMMA + C <sub>60</sub> (st)	13	7,3

Parametry první zkoumané vrstvy PMMA + C<sub>60</sub>, vystupující v Tabulce 2 jako vzorek č. 3, byly shodné se vzorkem č. 2. Vrstva nejevila přítomnost fullerenu i přesto, že byla připravována z roztoku PMMA + C<sub>60</sub> + toluen. Vzorek č. 4, již vykazoval ve vrstvě přítomnost fullerenu, její tloušťka byla 13 nm a objemová koncentrace C<sub>60</sub> 7,3%.



Obr. 16 Elipsometrická data měřených vzorků

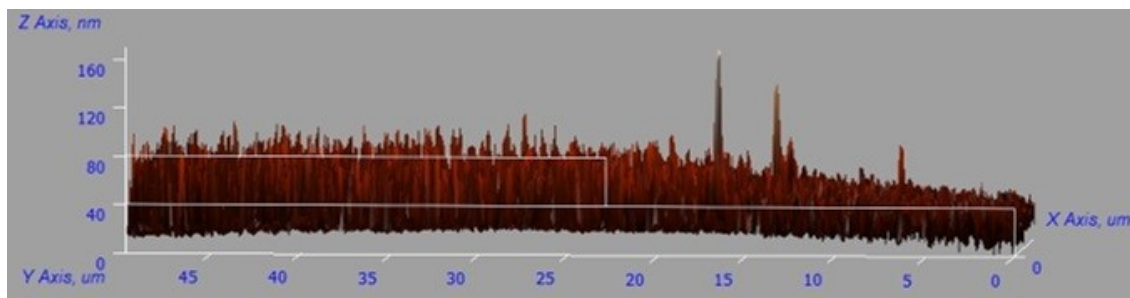
Na Obr. 16 jsou vidět průběhy obou elipsometrických úhlů pro všechny měřené vzorky. Je na nich dobře patrné splynutí křivek samotného PMMA (modrá barva) a PMMA+C<sub>60</sub> (zelená barva), což znamená, že připravovaná vrstva obsahovala jen mizivé procento fullerenu. Druhá vrstva PMMA+C<sub>60</sub> (červená barva) již svým průběhem obsah fullerenu potvrzuje.

## 5.5 Diagnostika série vodivých tenkých vrstev Cr

Série vrstev Cr (1, 5, 10, 15, 20, 40 a 60 nm), připravených podle postupu v kapitole 5.2, byly diagnostikovány metodou založenou na měření jejich reflektance a transmitance. Tloušťka a charakter vrstvy Cr<sub>40</sub> byl navíc proměřen díky spolupráci s RNDr. Ing. Alešem Hendrychem, Ph.D. na mikroskopu atomárních sil AFM.

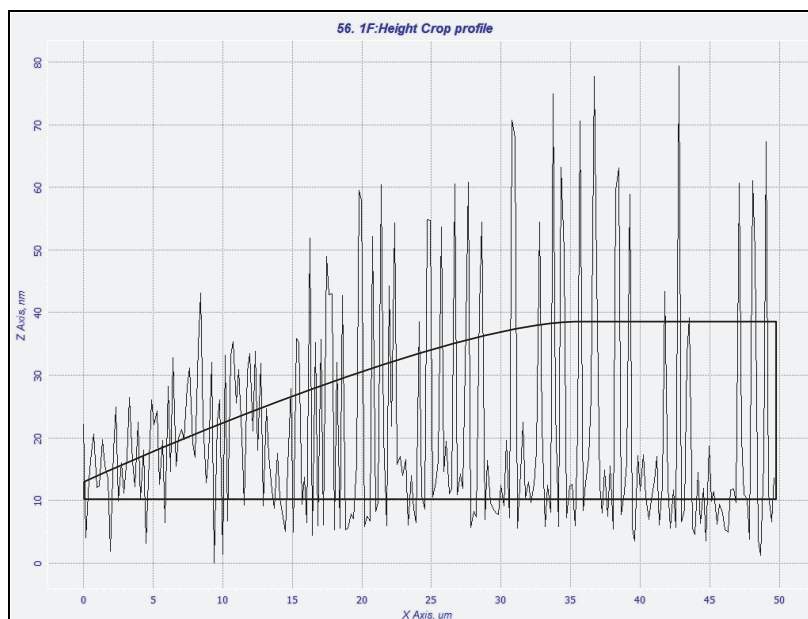


Tloušťka vrstvy  $\text{Cr}_{40}$  byla ověřována metodou měření rozhraní schodu mezi čistým skleněným substrátem a připravenou vrstvou. Rozhraní bylo vytvořeno v průběhu napaření tenké vrstvy maskováním substrátu hranou podložního skla o tloušťce 2 mm.



Obr. 17 3D analýza rozhraní expozice magnetronového naprášení Cr 0-40 nm s grafickým odhadem výškové difference

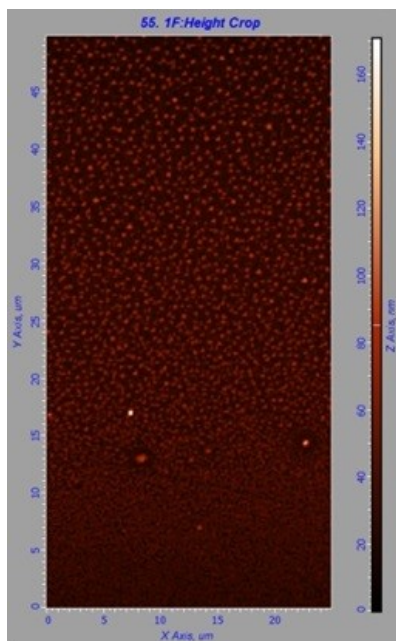
Na Obr. 17 vidíme v profilu vrstvu  $\text{Cr}_{40}$  v místě rozhraní schodu. Je zřejmé, že přechod není skokový, ale substrát přechází plynule v nanopartikulární vrstvu. Je to způsobeno nedokonalým odizolováním substrátu při napařování, kdy v jisté míře docházelo k růstu vrstvy i pod krycím podložním sklíčkem.



Obr. 18 Liniový profil rozhraní expozice magnetronového naprášení Cr 0-40nm s aproximativním odhadem klouzavého průměru

Na obrázku (Obr. 19) je zobrazena topografie vrstvy  $\text{Cr}_{40}$  z pohledu shora, na kterém můžeme dobře vidět její nanopartikulární charakter. Největší diskretizaci vykazuje

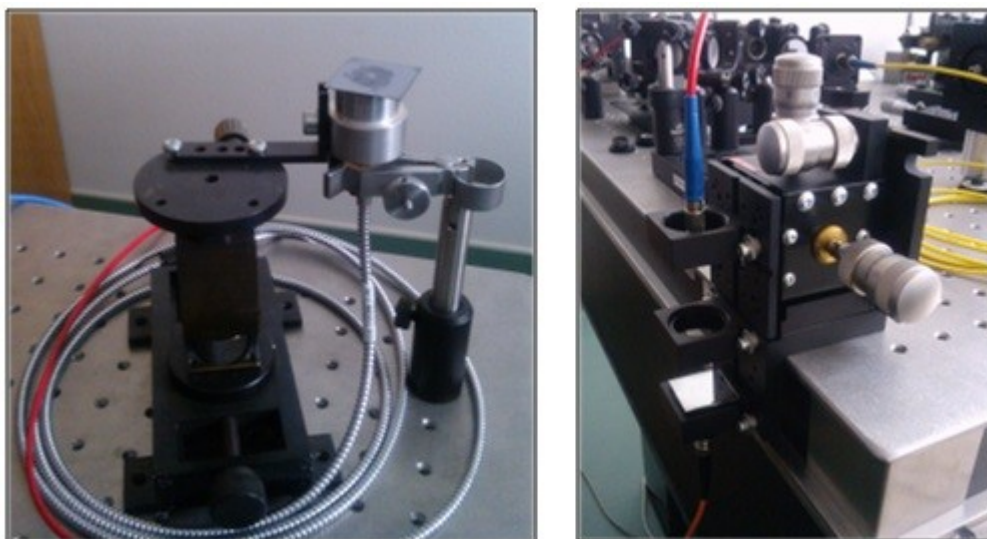
v místech, kde byla maskována krycím sklíčkem. Směrem dolů pomalu přechází ve spojitou vrstvu.



Obr. 19 Topografie rozhraní magnetronově naprášené vrstvy Cr 0-40nm

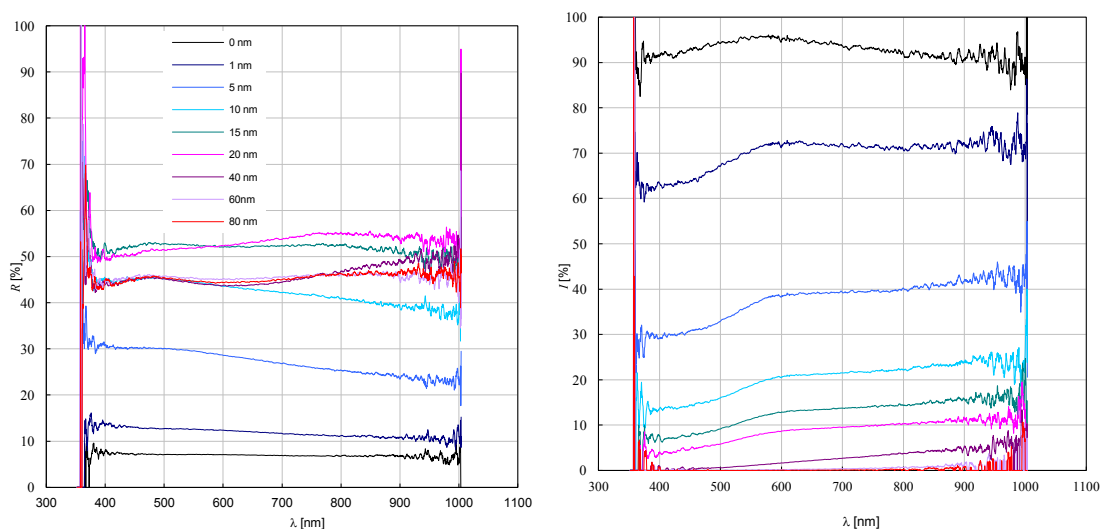
### Měření reflektance a transmittance

U všech připravených chromových vrstev byla proměřena transmisivita a reflexivita. Na Obr. 20 jsou snímky aparatur použitých pro obě jednotlivá měření.



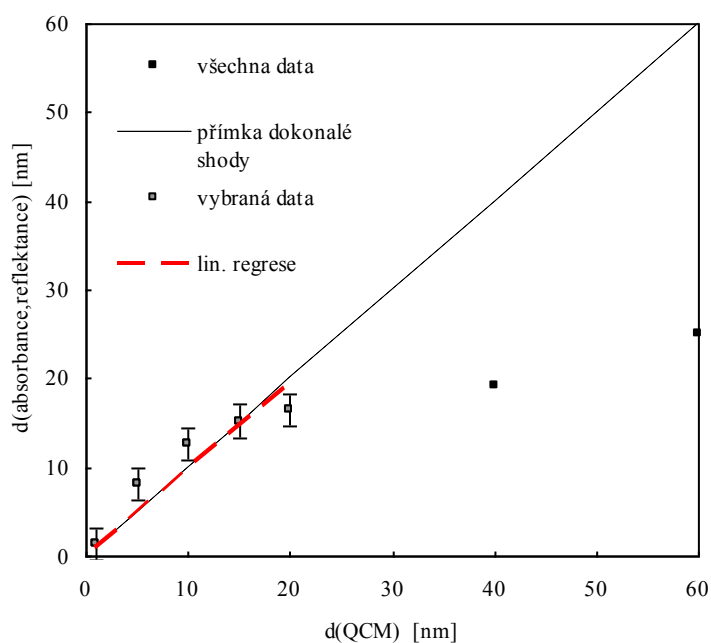
Obr. 20 Aparatury měření transmisivity (vlevo) a reflexivity

Hodnoty reflektance a transmittance jednotlivých vrstev byly proměřeny pro interval vlnových délek 350 – 1000 nm. Průběh jejich hodnot v závislosti na vlnové délce pro jednotlivé vrstvy je zobrazen na Obr. 21.



Obr. 21 Změna reflexních (vlevo) a transmisních koeficientů jednotlivých vrstev s vlnovou délkou

Ze spektra použitých vlnových délek bylo vybráno, v intervalu s rozumným průběhem obou koeficientů (600 – 800 nm), 5 hodnot, ze kterých byly z rovnice (15) počítány tloušťky připravených vrstev.

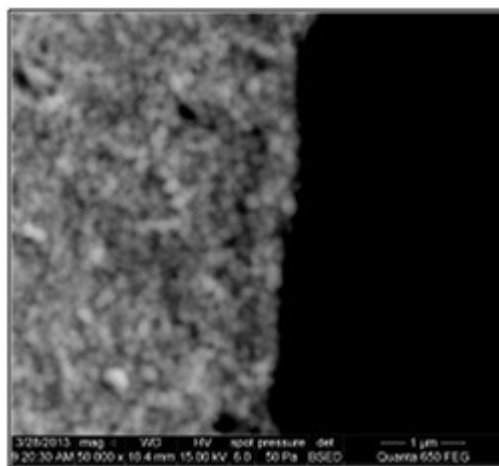


Obr. 22 Srovnání výsledků metody transmittance a reflektance s QCM

Graf na obrázku (Obr. 22) ukazuje srovnání výsledků získaných prostřednictvím obou metod. Výsledky získané metodou reflektance a transmittance byly pro chromové vrstvy v intervalu 1 – 20 nm v určité shodě s výsledky metody QCM. Důvěryhodnost QCM je ale nesrovnatelně vyšší, lze tedy říci, že vyhodnocení tloušťky vrstvy nad 20 nm touto metodou není pro daný případ příliš vhodné, nad touto hranicí jsou rozdíly ve výsledcích obou metod v desítkách procent.

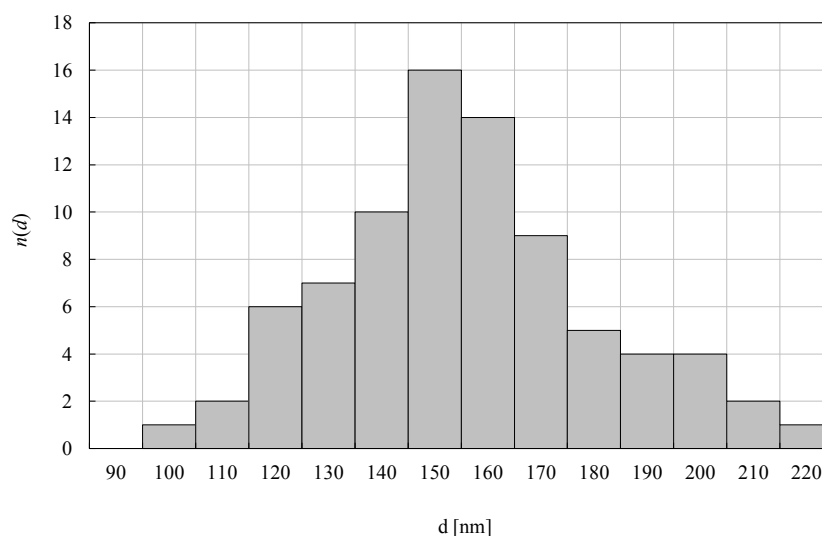
## 5.6 Diagnostika nanopartikulární vrstvy stříbra

Nanopartikulární vrstvy stříbra, připravené redukcí  $\text{AgNO}_3$  na skleněném substrátu, byly diagnostikovány na elektronovém mikroskopu. Snímky potvrdily nanopartikulární charakter vrstvy, což bylo současně cílem experimentu. Na snímku z mikroskopu (Obr. 23) je vyobrazena připravená stříbrná vrstva v místě náhodné praskliny, je tedy viditelné rozhraní mezi vrstvou a substrátem.



Obr. 23 FE SEM zobrazení (v odražených elektronech) hrany praskliny v chemicky deponované vrstvě s expozicí 60 s

Nanočástice, tvořící stříbrnou vrstvu, byly zastoupeny nejvíce v intervalu velikostí 100 – 220 nm. Vyhodnocení tohoto rozložení bylo provedeno komparací jejich velikostí na snímku SEM vůči jemnému měřítku.



Obr. 24 Velikosti (průměru  $d$ ) nanočástic Ag v chemicky deponované vrstvě s expozicí 60 s

Tímto způsobem bylo proměřeno 80 částic ve vybraném úseku vrstvy. Obr. 24 ukazuje, že v největším počtu byly zastoupeny nanočástice o průměru 150 nm. Průměrná velikost  $d$  je asi 156 nm. Tyto rozměry by při řidším rozložení na substrátu byly vhodné pro buzení LSPR.

## 6 DISKUSE A ZÁVĚR

Třemi různými metodami byly připraveny tři sady tenkých vrstev na optickém materiálu. První metodou, spin-coatingem, byly připravovány polymerní vrstvy PMMA dopované nanočásticemi fullerenů  $C_{60}$ . Elipsometrickým měřením byl studován jejich charakter, kdy tloušťka vrstvy nejzdařilejšího vzorku činila 13 nm se 7,3 obj. % procenty fullerenů  $C_{60}$  obsažených ve vrstvě. Metodou magnetronového naprašování byla připravena sada vrstev Cr o tloušťkách v intervalu 1 – 60 nm. Při charakterizaci vrstev Cr byly porovnávány dvě metody a to měření reflektance + transmittance a stanovení tloušťky metodou QCM. Z výsledků vyplynula relativně přijatelná shoda pro stanovení tloušťek do 20 nm. Pro větší tloušťky dochází k výraznému rozchodu výsledků, což potvrzuje teorii relevantního měření metodou reflektance a transmittance jen na určitém intervalu tloušťek pro daný materiál. Upravením metody pro výrobu stříbrných zrcadel, které spočívalo ve zkrácení doby expozice z desítek minut na desítky sekund, se podařilo vyrobit nanopartikulární stříbrnou tenkou vrstvou s průměrnou velikostí částic asi 150 nm. Při řidším rozložení na substrátu by tato vrstva byla vhodná

pro buzení LSPR. Za účelem hlubšího porozumění matematického popisu fyziky tenkých vrstev byl sestaven program pro modelování rozložení pole na rovinném rozhraní dvou polonekonečných prostředí. Jeho výstupem je rozložení pole na rozhraní skla a stříbra při splnění kritérií plasmonové rezonance.

## Seznam použité literatury

- [1] MAIER, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York: Springer, 2007. ISBN 0-387-33150-6.
- [2] VLČEK, J. *Optická difrakce na multivrstvách*. Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1797-2.
- [3] PIŠTORA, J., J. VLČEK a M. LESŇÁK. *Optika v diagnostice nanostrukturovaných materiálů*. Praha: Grada Publishing a.s., 2012. ISBN 978-80-247-4334-9.
- [4] ECKERTO VÁ, L. *Physics of thin films*. New York: Plenum Press, 1977, ISBN 03-063-0910-6.
- [5] *Surface plasmon nanophotonics*. Editor Mark L Brongersma, Pieter G Kik. Dordrecht: Springer, 2007. ISBN 978-1-4020-4349-9.
- [6] JOHAL, M. S. *Understanding nanomaterials*. Boca Raton: CRC Press, 2011. ISBN 978-142-0073-102.
- [7] OURA, K., V. G. LIFSHITS, A. A. SARANIN, A. V. ZOTOV a M. KATAYAMA. *Surface science: an introduction*. Berlin: Springer, 2003. ISBN 35-400-0545-5.
- [8] KALVODA, L., A. PARSHIN. *Vybraná témata z fyziky povrchů: vícevrstvé systémy a tenké organické filmy*. Vyd. 1. Praha: České vysoké učení technické, 2000. ISBN 978-800-1022-177.
- [9] *Korozní vlastností fyzikálně nanášených tenkých vrstev* [online]. 2007 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007\\_09\\_713-721.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_09_713-721.pdf)
- [10] Optical antennas and plasmonics. In: . *Cornell University Library* [online]. 2009 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://arxiv.org/pdf/0901.2162.pdf>
- [11] SEDLÁK, Bedřich. *Elektřina a magnetismus*. Vyd. 2., opr. a rozš. Praha: Academia, 2002, 632 s. ISBN 80-200-1004-1.
- [12] Spin Coating Theory. [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: [https://www.spincoating.com/net-book.php?op=cms&pageid=68&pageid\\_up=18&nnl=english](https://www.spincoating.com/net-book.php?op=cms&pageid=68&pageid_up=18&nnl=english)
- [13] *Langmuir and Langmuir-Blodgett Films: WHAT and HOW ?* [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: [http://www.lot-oriental.com/files/downloads/ksv/en/langmuirblodgett\\_en01.pdf](http://www.lot-oriental.com/files/downloads/ksv/en/langmuirblodgett_en01.pdf)

- [14] Metoda sol-gel a její použití v praxi. In: *Glassrevue.com* [online]. 2002 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=1423&cid=6.html>
- [15] Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory. In: EKRT, O. *Fakulta chemicko-inženýrská VŠCHT v Praze* [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: [http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05\\_TechnologieCV\\_D\\_%20PVD\\_PECVD\\_MOVPE\\_MBE.pdf](http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05_TechnologieCV_D_%20PVD_PECVD_MOVPE_MBE.pdf)
- [16] Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS) biomolekul. In: *Oddělení fyziky biomolekul Fyzikální ústav UK* [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://biomolecules.mff.cuni.cz/problems/sers/>
- [17] Plazmony pomáhají odhalovat viry. In: *Osel.cz* [online]. 2010 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: [http://www.osel.cz/index.php?obsah=6&akce=showall&clanek=5405&id\\_c=110106](http://www.osel.cz/index.php?obsah=6&akce=showall&clanek=5405&id_c=110106)
- [18] AFM - Atomic Force Microscope. In: *ČMI Český metrologický institut* [online]. 2005 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://www.cmi.cz/index.php?wdc=37&lang=1>
- [19] Mirror Silvering Solutions. In: *Chris Molloy's Interweb Folly* [online]. 2012 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://www.chrismolloy.com/page.php?u=p106>
- [20] MARX, Kenneth A. Quartz Crystal Microbalance: A Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution–Surface Interface. *Biomacromolecules*. 2003, vol. 4, issue 5, s. 1099-1120. DOI: 10.1021/bm020116i. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm020116i>
- [21] BRINKER, C. Jeffrey a George W. SCHERER. Sol gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. 5. [Dr.]. Boston [u.a.]: Acad. Press, 1993. ISBN 01-213-4970-5.
- [22] M. Rani, et al., Optics Communications (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2012.11.087i>
- [23] HENCH, Larry L. a Jon K. WEST. The sol-gel process. *Chemical Reviews*. 1990, vol. 90, issue 1, s. 33-72. DOI: 10.1021/cr00099a003. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00099a003>
- [24] Novel biosensor could enable rapid, point-of-care virus detection. In: Boston University College Of Engineering [online]. 2010 [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: <http://www.bu.edu/phpbin/news-cms/news/?dept=666&id=57142>



- [25] COOPER, Matthew A. a Victoria T. SINGLETON. A survey of the 2001 to 2005 quartz crystal microbalance biosensor literature: applications of acoustic physics to the analysis of biomolecular interactions. *Journal of Molecular Recognition*. 2007, vol. 20, issue 3, s. 154-184. DOI: 10.1002/jmr.826. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jmr.826>
- [26] (ED)., Antonio Arnau. *Piezoelectric transducers and applications*. Berlin [u.a.]: Springer, 2004. ISBN 35-402-0998-0.